

ANNALEN DER PHYSIK

Gegründet 1799 durch F. A. C. Gren
Fortgeführt durch L. W. Gilbert, J. C. Poggendorff,
G. und E. Wiedemann, P. Drude,
W. Wien, M. Planck, E. Grüneisen

6. Folge, Band 6

Der ganzen Reihe 441. Band

Kuratorium:

W. GERLACH, CHR. GERTHSEN, F. HUND, W. KOSSEL,
M. v. LAUE, W. MEISSNER, R. W. POHL, R. ROMPE,
R. SEELIGER, A. SOMMERFELD, W. WEIZEL

Herausgegeben von

F. MÖGLICH
Berlin

Mit einem Porträt und 88 Abbildungen im Text

MAX VON LAUE
ZUM
70. GEBURTSTAG



1 9 4 9

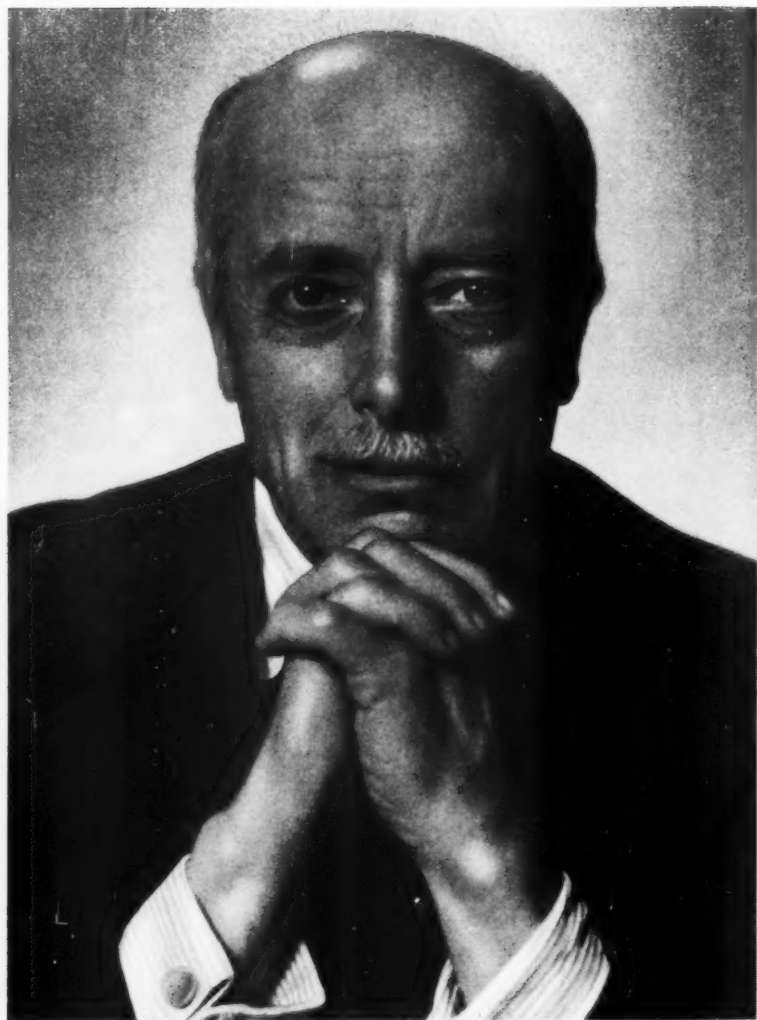
JOHANN AMBROSIOUS BARTH / VERLAG / LEIPZIG



Verantwortlich
für die Schriftleitung: Prof. Dr. Friedrich Möglich, Berlin-Buch, Linden-
berger Weg 74, für den Anzeigenteil: Kurt Klimmer (Arbeitsgemeinschaft
medizinischer Verlage G. m. b. H.), Berlin C 2, Neue Grünstraße 18, Ruf: 42 30 97,
Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig C 1, Salomonstraße 18 B,
Fernruf: 63 105, 63 781
Printed in Germany

(1) Paul Dünnhaupt, Köthen L 89

Lizenz-Nr. 410 / G. N. 446



M. V. Lane

MAX VON LAUE
zu seinem 70. Geburtstage

von Kollegen und Schülern
in Dankbarkeit und Verehrung
dargebracht durch
Kuratorium, Herausgeber und Verlag
der Annalen der Physik

FRIEDRICH MÖGLICH

ARTHUR MEINER

*

Die Kantenbedingung in der Theorie der Beugung elektromagnetischer Wellen an vollkommen leitenden ebenen Schirmen

Von J. Meixner

Max v. Laue zum 70. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht

Das Verhalten elektromagnetischer Felder in der Umgebung der Kanten von vollkommen leitenden Flächen wird untersucht. Dort werden die elektromagnetischen Feldstärken im allgemeinen unendlich groß. Um elektromagnetische Randwertprobleme, insbesondere Beugungsprobleme eindeutig bestimmt zu machen, muß die Ordnung dieses Unendlichwerdens in geeigneter Weise eingeschränkt werden. Dies geschieht durch die Kantenbedingung. Sie beruht auf der physikalisch plausiblen Forderung, daß die elektromagnetische Energiedichte in der Umgebung der Kante integrierbar, d. h. daß die Feldenergie in jedem endlichen Volumen endlich ist. In den Debyeschen Potentialen des elektromagnetischen Feldes findet die Kantenbedingung einen besonders einfachen mathematischen Ausdruck. Die Notwendigkeit der Kantenbedingung folgt daraus, daß es Lösungen der Maxwellschen Gleichungen gibt, welche die Kantenbedingung nicht erfüllen und welche ein den physikalischen Verhältnissen widersprechendes Verhalten zeigen; dafür wird ein einfaches Beispiel gegeben.

1. Die Bedeutung der Kantenbedingung

Wie ich in einer kürzlich erschienenen Arbeit über die Beugung elektromagnetischer Wellen an der vollkommen leitenden Kreisscheibe¹⁾ auseinandergesetzt habe, ist für die vollständige Formulierung des Beugungsproblems bei ebenen Schirmen die Kantenbedingung von wesentlicher Bedeutung. Erst sie macht das Beugungsproblem eindeutig bestimmt.

Ein solches Beugungsproblem besitzt ja eine Singularität besonderer Art in der Schirmkante. Es zeigt sich zwar beim entsprechenden akustischen Beugungsproblem, daß der Schalldruck an der Schirmkante endlich bleibt; doch wird dort die Schallschnelle unendlich. Beim elektromagnetischen Beugungsproblem entspricht dem, daß die Feldstärken an der Schirmkante unendlich groß werden. Das sieht man bereits am einfachsten Fall, dem elektrostatischen Grenzfall, der sich für unendlich große Wellenlänge ergibt und der sich für die leitende Kreisscheibe streng und geschlossen durchrechnen läßt.

¹⁾ J. Meixner, Z. Naturforschung **3a**, 506 (1948).

Bei diesem Grenzfall handelt es sich um die Berechnung der Feldstörung durch eine leitende Kreisscheibe im homogenen elektrischen Feld. Man kann hier, und das setzen wir im nächsten Abschnitt auseinander, außer dem bekannten und richtigen noch weitere elektrische Felder angeben, welche in großer Entfernung in ein homogenes Feld übergehen und auf der Kreisscheibe die Bedingung verschwindender Tangentialkomponente der elektrischen Feldstärke erfüllen. Ähnliche Verhältnisse darf man natürlich auch für beliebige Wellenlänge erwarten; das ist auch tatsächlich der Fall. Man braucht also noch eine weitere Bedingung, die unter der Gesamtheit dieser Felder die richtige Lösung aussondert.

Es ist eine natürliche Forderung, daß die elektromagnetische Feldenergie in jedem endlichen Raumgebiet endlich sein muß, d. h. daß die elektromagnetische Energiedichte insbesondere in der Umgebung der Kante des beugenden Schirmes integrierbar sein muß. Wir bezeichnen diese Bedingung als Kantenbedingung, da für die Erfüllung dieser Bedingung gerade die Umgebung der Schirmkante, an welcher die Feldstärken in jedem Falle unendlich werden, kritisch ist. Die Kantenbedingung beschränkt also die Ordnung des Unendlichwerdens der elektromagnetischen Feldstärken an der Kante. Sie ist ein Gegenstück zur Forderung beim akustischen Beugungsproblem am ebenen Schirm, wo man verlangt, daß der Schalldruck an der Schirmkante endlich bleibt. Die Analogie wird noch enger, wenn man diese Forderung so modifiziert, daß man eine endliche Energie des Schallfeldes in jedem endlichen Raumgebiet, d. h. Integrierbarkeit des Quadrats der Schallschnelle verlangt.

Ebenso, wie die Endlichkeit des Schalldrucks ausreicht, um den Eindeutigkeitsbeweis für die Lösung des akustischen Beugungsproblems zu führen, genügt die Kantenbedingung, um die Eindeutigkeit der Lösung des elektromagnetischen Beugungsproblems zu beweisen.

2. Der elektrostatische Grenzfall

Hier handelt es sich darum, ein elektrostatisches Feld zu finden, dessen Tangentialkomponente auf einer Kreisscheibe $S: x^2 + y^2 \leq a^2, z = 0$ verschwindet und das in großer Entfernung in ein homogenes elektrisches Feld E_0 , etwa parallel zur $+x$ -Achse übergeht.

Im elektrostatischen Fall liegt es nahe, dieses Problem durch Einführung des elektrostatischen Potentials φ zu behandeln. Aus $\mathcal{G}_{\text{tang}} = 0$ auf S folgt zwangsläufig $\varphi = \text{constant}$ auf S . Man hat also ein φ zu suchen, das 1. der Gleichung $\Delta\varphi = 0$ genügt, 2. in großer Entfernung eine lineare Funktion in $x, \varphi \approx -E_0 x + \text{constant}$ wird, 3. im Endlichen endlich bleibt und 4. auf S constant ist. Da in φ noch eine Konstante willkürlich bleibt, so kann man auf S sogar $\varphi = 0$ vorschreiben und erhält dann die bekannte eindeutig bestimmte Lösung dieses Problems

$$\varphi = -E_0 x \left[1 - \frac{2}{\pi} \left(\frac{\pi}{2} - \arctg \xi - \frac{\xi}{\xi^2 + 1} \right) \right]. \quad (1)$$

Hierin ist ξ eine der drei Koordinaten des abgeplatteten Rotationsellipsoids, welche durch

$$x = a \sqrt{(\xi^2 + 1)(1 - \eta^2)} \cos \varphi, \quad y = a \sqrt{(\xi^2 + 1)(1 - \eta^2)} \sin \varphi, \quad z = a \xi \eta \quad (2)$$

definiert sind.

Da die Herleitung des elektromagnetischen Feldes aus einem skalaren Potential φ auf den elektrostatischen Fall beschränkt ist, liegt es nahe, das Problem durch Einführung eines anderen Potentials zu lösen, das auch noch anwendbar ist, wenn die Wellenlänge nicht unendlich ist, also etwa des Hertzschen Vektors \vec{H} . Wir setzen dementsprechend

$$\mathfrak{E} = \text{rot rot } \vec{H} \quad (3)$$

und haben dann für \vec{H} die Bedingungen: 1. \vec{H} genügt der Gleichung $\Delta \vec{H} = 0$; 2. für große Entfernung ist \vec{H} eine gewisse quadratische Funktion der Koordinaten. 3. Im Endlichen ist \vec{H} endlich. 4. Auf S gilt $\mathfrak{E}_{\text{tang}} = 0$, d. h.

$$\left. \begin{aligned} 0 &= \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial \Pi_x}{\partial x} + \frac{\partial \Pi_y}{\partial y} + \frac{\partial \Pi_z}{\partial z} \right), \\ 0 &= \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial \Pi_x}{\partial x} + \frac{\partial \Pi_y}{\partial y} + \frac{\partial \Pi_z}{\partial z} \right). \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Die letzte Bedingung für \vec{H} ist wesentlich komplizierter als die Bedingung $\varphi = \text{constant}$ auf S . Man könnte versuchen und dieses Verfahren wird gelegentlich angewandt, die Gl. (4) dadurch zu erfüllen, daß man setzt

$$\Pi_x = 0, \Pi_y = 0, \frac{\partial \Pi_z}{\partial z} = 0 \text{ auf } S. \quad (5)$$

Man könnte diesen Ansatz so rechtfertigen: Aus physikalischen Gründen ist das gestellte Problem eindeutig lösbar. Wenn man also auf irgendeinem Weg z. B. mit dem Ansatz (5) eine Lösung findet, welche unsere Bedingungen erfüllt, dann braucht man sich nicht darum zu kümmern, ob sich die Lösung aus dem Rechnungsgang eindeutig ergibt; denn eine Lösung ist zugleich die Lösung.

Eine Lösung \vec{H} , welche die obigen Bedingungen 1. bis 4. erfüllt und für welche insbesondere (5) gilt, ist, wenn die \mathfrak{Q}_n und P_n Kugelfunktionen bedeuten

$$\left. \begin{aligned} \Pi_x &= \frac{E_0}{2} (x^2 + y^2 - 2z^2) + \frac{2E_0 a^2}{3\pi i} [\mathfrak{Q}_0(i\xi) P_0(\eta) + 2\mathfrak{Q}_2(i\xi) P_2(\eta)] \\ \Pi_y &= \Pi_z = 0. \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Sie ist aber bestimmt nicht die richtige Lösung. Berechnet man nämlich ihr elektrisches Feld, so hat es in großer Entfernung den Charakter eines homogenen elektrischen Feldes E_0 in $+x$ -Richtung und eines ihm überlagerten Dipolfeldes mit dem elektrischen Dipolmoment $p = -8a^3 E_0 \epsilon/3$ (ϵ = absolute Dielektrizitätskonstante). D. h. in der Kreisscheibe wird ein Dipolmoment induziert, welches dem äußeren Feld E_0 entgegengesetzt gerichtet ist. Dieses unphysikalische Ergebnis zwingt uns, die Lösung (6) als nicht richtig anzusehen.

Der Grund dafür, daß eine Lösung, welche die Bedingungen 1 bis 4 erfüllt, nicht die richtige Lösung zu sein braucht, liegt offenbar darin, daß wir die mathematischen Bedingungen des an sich eindeutigen physikalischen Problems nicht vollständig formuliert haben. Man kann auf die Bedingungen 1 bis 4 tatsächlich auch keinen mathematischen Eindeutigkeitsbeweis gründen. Das folgt schon daraus, daß unser φ und unser \vec{H} , welche beide den Bedingungen 1 bis 4 genügen

durchaus verschiedene Lösungen unseres Problems liefern. Die Verschiedenheit erkennt man etwa daran, daß φ in großer Entfernung einem homogenen elektrischen Feld und einem überlagerten Dipol mit dem elektrischen Dipolmoment $+16a^3 E_0 \epsilon/3$ entspricht.

Zur vollständigen mathematischen Formulierung ist zu den oben genannten vier Bedingungen noch die Kantenbedingung hinzuzufügen. Wir wollen sie hier noch etwas schärfer formulieren, indem wir verlangen (Begründung s. u.), daß die elektrische und magnetische Feldstärke an der Kante des vollkommen leitenden Schirmes höchstens wie $r^{-1/2}$ unendlich werden, wenn r den Abstand von der Schirmkante bedeutet. Man prüft leicht nach, daß dies für das aus (1), dagegen nicht für das aus (6) berechnete Feld gilt.

Das besagt natürlich nicht, daß der Hertzsche Vektor überhaupt zur Lösung des Beugungsproblems ungeeignet ist. Man prüft im Gegenteil leicht nach, daß das Potential φ dem von (6) verschiedenen Hertzschen Vektor

$$\begin{aligned} \Pi_x &= \frac{E_0}{2} (x^2 + y^2 - 2z^2) - \frac{4E_0 a^2}{3\pi i} [\mathfrak{D}_0(i\xi) P_0(\eta) - \mathfrak{D}_2(i\xi) P_2(\eta)] \\ \Pi_y &= \Pi_z = 0 \end{aligned}$$

gleichwertig ist. Doch gilt für diesen Hertzschen Vektor nicht mehr (5); wohl aber (4), denn für $z=0$ ist $\Pi_x = E_0 a^2$.

3. Die elektromagnetischen Feldstärken an der Schirmkante

Wir befassen uns nun mit dem Fall beliebiger Wellenlänge und untersuchen das Verhalten der elektromagnetischen Feldstärken in der Umgebung der Kante eines vollkommen leitenden ebenen Schirms. Die Kante sei als beliebige ebene, aber der Einfachheit halber stetig gekrümmte Kurve angenommen. Sie liege in der x - y -Ebene und habe die Gleichung

$$x = u(s), \quad y = v(s), \quad z = 0. \quad (7)$$

Als Parameter s sei die Bogenlänge längs der Kante gewählt. In der Normalebene jedes Kurvenpunktes führen wir Polarkoordinaten ϱ, ψ ein und setzen somit für einen Raumpunkt mit den Koordinaten x, y, z

$$x = u(s) + \varrho \cos \psi \cdot v'(s), \quad y = v(s) - \varrho \cos \psi \cdot u'(s), \quad z = \varrho \sin \psi. \quad (8)$$

Die Krümmung der Kante ist

$$\kappa(s) = u'v'' - u''v'. \quad (9)$$

In diesen Koordinaten drückt sich die Rotation eines Vektorfeldes \mathfrak{A} so aus

$$\begin{aligned} \text{rot}_\varrho \mathfrak{A} &= \frac{1}{\varrho(1 + \kappa \varrho \cos \psi)} \left[\frac{\partial}{\partial s} (\varrho A_\psi) - \frac{\partial}{\partial \psi} (1 + \kappa \varrho \cos \psi) A_s \right] \\ \text{rot}_s \mathfrak{A} &= \frac{1}{\varrho} \left[\frac{\partial A_\varrho}{\partial \psi} - \frac{\partial}{\partial \varrho} (\varrho A_\psi) \right] \\ \text{rot}_\psi \mathfrak{A} &= \frac{1}{1 + \kappa \varrho \cos \psi} \left[\frac{\partial}{\partial \varrho} (1 + \kappa \varrho \cos \psi) A_s - \frac{\partial A_\varrho}{\partial s} \right]. \end{aligned} \quad (10)$$

Für das Volumenelement gilt

$$dV = \varrho(1 + \kappa \varrho \cos \psi) d\varrho ds d\psi. \quad (11)$$

Es ist nun die Frage, welches Verhalten man für die Komponenten der elektromagnetischen Feldstärken erwarten darf. Aus den strengen Ergebnissen im Fall des kreisförmigen Schirms¹⁾ einerseits, aus allgemeinen Überlegungen von Sommerfeld²⁾ über das Verhalten von Lösungen der Wellengleichung in der Umgebung von Verzweigungslinien des mehrblättrigen Raumes andererseits, wird man folgern dürfen, daß sich die Komponenten der elektrischen und magnetischen Feldstärke nach gebrochenen Potenzen von ϱ (d. h. nach gebrochenen Potenzen des Abstandes von der Kante) entwickeln lassen. Man setze also solche Entwicklungen für $E_\varrho, E_s, E_\psi, H_\varrho, H_s, H_\psi$ an. Wegen der Kantenbedingung können nicht Potenzen mit beliebig großen negativen Exponenten auftreten. Die niedrigste Potenz, die in diesen Entwicklungen auftritt, sei ϱ^t . Die Kantenbedingung verlangt, daß alle Feldstärkenquadrate über die Kante weg integrierbar sind. Da das Volumenelement einen Faktor ϱ enthält, muß also $t > -1$ gelten.

Nun setze man die Entwicklungen für die Feldstärkenkomponenten in die Maxwell'schen Gleichungen ein. Dann ergeben sich für die Entwicklungskoeffizienten gewisse Beziehungen. Sei etwa $E_\varrho = \alpha(s, \psi) \varrho^t + \dots$, so gewinnt man für α die Differentialgleichung $\partial^2 \alpha / \partial \psi^2 + (t+1)^2 \alpha = 0$. Wir nehmen den Schirm nun als durch $\psi = 0$ gegeben an. Wegen $\mathcal{E}_{\text{tang}} = 0$ auf S müssen dann E_ϱ und E_s auf der Vorder- und Rückseite des Schirmes, d. h. für $\psi = 0$ und $\psi = 2\pi$ bei beliebigem ϱ und s verschwinden. Das bedeutet aber $\alpha(s, 0) = \alpha(s, 2\pi) = 0$. Die Differentialgleichung für α ist somit zu einem Eigenwertproblem für den Exponenten t ergänzt. Die Eigenwerte von t sind $0, \pm \frac{1}{2}, \pm 1, \dots$. Der niedrigste, welcher die Bedingung $t > -1$ erfüllt, ist $t = -\frac{1}{2}$. Auf Grund ähnlicher Überlegungen findet man, daß allgemein nur solche Potenzen in den Entwicklungen der Feldstärkekomponenten auftreten, welche die Hälfte einer ganzen Zahl sind, und daß alle Entwicklungskoeffizienten in ψ die Periode 4π haben. Damit gelangen wir zum Sommerfeldschen Ergebnis³⁾, wonach die Wellenfunktionen, welche man für die Beugung am vollkommen leitenden Schirm braucht, im Raum zweideutig sind, d. h. beim zweimaligen Umlaufen der Schirmkante ihren ursprünglichen Wert annehmen.

Die Rechnungen selbst geben wir nicht wieder; sie lassen sich einfach, wenn auch etwas langwierig, mit Hilfe der Formeln (10) durchführen. Wir erwähnen nur noch das weitere Ergebnis, wonach H_s an der Schirmkante endlich bleibt und E_s wie $\varrho^{1/2}$ verschwindet; wir benötigen es für den Eindeutigkeitsbeweis im Abschnitt 5.

4. Die Debyeschen Potentiale an der Schirmkante

Die Tatsache, daß die Komponenten der elektromagnetischen Feldstärken an der Schirmkante höchstens wie $r^{-1/2}$ unendlich werden, spiegelt sich natürlich irgendwie in den Potentialen wieder, durch die sich das elektromagnetische Feld darstellen läßt.

Wir untersuchen dies für die skalaren Debyeschen Potentiale Π_1 und Π_2 ⁴⁾. Sie sind durch

$$\begin{aligned} \mathcal{E} &= \frac{1}{\varepsilon} \operatorname{rot} \operatorname{rot} (\tau \Pi_1) - \frac{ik}{\sqrt{\varepsilon \mu}} \operatorname{rot} (\tau \Pi_2) \\ \mathcal{H} &= \frac{ik}{\sqrt{\varepsilon \mu}} \operatorname{rot} (\tau \Pi_1) + \frac{1}{\mu} \operatorname{rot} \operatorname{rot} (\tau \Pi_2) \end{aligned} \quad (12)$$

²⁾ A. Sommerfeld, J. London math. Soc. **28**, 395 (1897).

³⁾ Vgl. A. Sommerfeld in Frank-Mises, Die Differential- und Integralgleichungen der Mechanik und Physik, II. Bd., 433ff. Braunschweig 1927.

⁴⁾ P. Debye, Ann. Physik (4) **30**, 57 (1909).

definiert und genügen beide der Wellengleichung

$$\Delta \Pi_i + k^2 \Pi_i = 0. \quad (i = 1, 2) \quad (13)$$

Der Grenzbedingung $\mathfrak{E}_{\text{tang}} = 0$ auf S entsprechen in den Debyeschen Potentialen die Grenzbedingungen¹⁾

$$\begin{aligned} R \Pi_i &= \alpha(\varphi) e^{ikR} + \beta(\varphi) e^{-ikR} \\ \sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu}} R^2 \frac{\partial \Pi_i}{\partial z} &= \frac{dx}{d\varphi} e^{ikR} - \frac{d\beta}{d\varphi} e^{-ikR}, \end{aligned} \quad (14)$$

wo R und φ Polarkoordinaten auf S sind, d. h. $R^2 = x^2 + y^2$, $\varphi = \arctg y/x$. $\alpha(\varphi)$ und $\beta(\varphi)$ sind Funktionen, die erst aus der Kantenbedingung ermittelt werden können (s. u.). k bedeutet die Wellenzahl, ε die absolute Dielektrizitätskonstante, μ die absolute Permeabilität. r ist der Radiusvektor, dessen Anfangspunkt wir auf der Schirmfläche (aber nicht auf der Kante) annehmen.

Damit sich für die elektromagnetischen Feldstärken Reihen nach Potenzen von $\varrho^{1/2}$ ergeben, welche mit $\varrho^{-1/2}$ beginnen, müssen sich die Debyeschen Potentiale selbst als solche Reihen darstellen lassen, und zwar findet man, daß sie mit der Potenz ϱ^0 beginnen und kein Glied mit $\varrho^{1/2}$ enthalten. Es ergibt sich somit der Ansatz:

$$\Pi_i = A_i + B_i \varrho + C_i \varrho^{1/2} + \dots \quad (i = 1, 2), \quad (15)$$

wo überdies A_1 und A_2 nur von s abhängen, während B_1 und B_2 lineare Kombinationen von $\cos \psi$ und $\sin \psi$ mit von s abhängigen Koeffizienten sind.

Indem man die Grenzbedingungen (14) in der Nähe der Kante entwickelt und dann Π_i aus (14) mit dem Wert von Π_i aus (15) auf dem Schirm, d. h. für $\psi = 0$ und $\psi = 2\pi$ vergleicht, lassen sich $\alpha(\varphi)$ und $\beta(\varphi)$ aus A_1 und B_1 berechnen. Da A_1 und B_1 für $\psi = 0$ und $\psi = 2\pi$ denselben Wert haben, so folgt weiter, daß $\alpha(\varphi)$ und $\beta(\varphi)$ vor und hinter dem Schirm denselben Wert haben. D. h. Π_i und $\partial \Pi_i / \partial z$ gehen stetig durch den Schirm hindurch. Das haben wir mit dem Ansatz (14) bereits stillschweigend vorweggenommen.

Im Fall der Kreisscheibe läßt sich bei Einführung der elliptischen Koordinaten (2) die Kantenbedingung besonders einfach ausdrücken¹⁾. An der Kante sind ξ und $\eta = 0$. Π_1 und Π_2 lassen sich durch Potenzreihen in ξ und η ausdrücken. Drückt man andererseits ξ und η durch ϱ und ψ aus, so ergibt sich

$$\xi = \sqrt{\frac{2\varrho}{a}} \sin \frac{\psi}{2} \left(1 + O\left(\frac{\varrho}{a}\right) \right), \quad \eta = \sqrt{\frac{2\varrho}{a}} \cos \frac{\psi}{2} \left(1 + O\left(\frac{\varrho}{a}\right) \right). \quad (16)$$

Die Potenzreihe in ξ , η geht durch Einsetzen von (16) in eine solche nach Potenzen von $\varrho^{1/2}$ über. Das Verschwinden des Gliedes mit $\varrho^{1/2}$ in (15) bedeutet somit, daß in den Potenzreihenentwicklungen von Π_1 und Π_2 nach ξ , η die linearen Glieder in ξ und η fehlen, d. h. es gilt

$$\frac{\partial \Pi_1}{\partial \xi} = \frac{\partial \Pi_1}{\partial \eta} = \frac{\partial \Pi_2}{\partial \xi} = \frac{\partial \Pi_2}{\partial \eta} = 0 \text{ für } \xi = \eta = 0. \quad (17)$$

5. Der Eindeutigkeitsbeweis

Der physikalische Charakter der Kantenbedingung als einer Aussage über die Feldenergie läßt erwarten, daß der Eindeutigkeitsbeweis für die Lösung des Beugungsproblems vom Energiesatz ausgehen wird.

Wir nehmen an, es gebe zu einer gegebenen einfallenden elektromagnetischen Welle zwei verschiedene gebeugte Wellen. Die Differenz dieser beiden Felder bezeichnen wir mit \mathfrak{E} , \mathfrak{H} . Dann gilt

1. Die Feldstärken \mathfrak{E} , \mathfrak{H} sind eine Lösung der Maxwell'schen Gleichungen.
2. \mathfrak{E} , \mathfrak{H} stellen eine auslaufende Welle dar.
3. Auf Vorder- und Rückseite des Schirms ist $\mathfrak{E}_{\text{tang}} = 0$.
4. \mathfrak{E} , \mathfrak{H} erfüllen die Kantenbedingung.

Zu 4. ist noch zu bemerken, daß mit den einzelnen Feldern stets auch ihre Differenz die Kantenbedingung erfüllt; das sieht man unmittelbar an den Reihenentwicklungen der Felder nach Potenzen von $\varrho^{1/2}$.

Da die Feldstärken im Energiesatz quadratisch eingehen, rechnen wir reell und setzen

$$\mathfrak{E} = e e^{i\omega t} + e^* e^{-i\omega t}, \quad \mathfrak{H} = h e^{i\omega t} + h^* e^{-i\omega t}, \quad (18)$$

wo e^* , h^* konjugiert komplex zu e , h sind und nicht von der Zeit abhängen. Aus den Maxwell'schen Gleichungen folgt dann in bekannter Weise die Beziehung

$$\text{div} [e^* h] + \text{div} [e h^*] = 0. \quad (19)$$

An der Schirmkante werden e , e^* , h , h^* alle höchstens wie $\varrho^{-1/2}$ unendlich. Für große Entfernung gilt die Ausstrahlungsbedingung, d. h. mit $r = |\mathbf{r}|$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} r \left(\frac{\partial e}{\partial r} + i k e \right) = 0, \quad h \approx \sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu}} \left[\frac{\mathbf{r}}{r}, e \right], \quad e \approx \sqrt{\frac{\mu}{\varepsilon}} \left[h, \frac{\mathbf{r}}{r} \right]. \quad (20)$$

Wir integrieren nun die Gl. (19) über ein Raumgebiet, das nach außen hin durch eine Kugel mit dem Radius r begrenzt ist und schließen den Schirm S durch eine Hülle aus, welche die Kante in einem kleinen Abstand ϱ umgibt und sonst beiderseits eng am Schirm anliegt. Das Integral läßt sich dann nach dem Gauß'schen Satz in ein Oberflächenintegral über K und über die Hülle mit der Normalkomponente von $[e^* h] + [e h^*]$ als Integranden verwandeln. Das Integral über die beiden Seiten des Schirms gibt Null, da e und e^* dort senkrecht zum Schirm sind und daher der Integrand verschwindet. Auf der Fläche $\varrho = \text{constant}$, welche die Kante umgibt, hat der Integrand die Form $e_s^* h_\varphi - e_\varphi^* h_s + e_s h_\varphi^* - e_\varphi h_s^*$, wird also für $\varrho \rightarrow 0$ höchstens wie $\varrho^{-1/2}$ unendlich, da, wie am Ende des 3. Abschnittes erwähnt, e_s und h_s an der Kante endlich sind. Das Flächenelement lautet aber $\varrho \, d\varphi \, ds$, so daß in der Grenze $\varrho \rightarrow 0$ auch dieses Integral verschwindet. Also muß auch das Integral über die Kugel K für sich verschwinden. Setzt man in letzteren (20) ein, so entsteht

$$\int_K (e e^*) \, d\Omega = 0 \quad \text{für } r \rightarrow \infty,$$

und daher verschwinden sowohl e , wie nach (20) auch h für große r stärker als r^{-1} . Da aber jedes elektromagnetische Wellenfeld, das auslaufenden Kugelwellen ent-

spricht, für große r genau wie r^{-1} gegen Null geht, es sei denn, daß es identisch verschwindet, so folgt weiter, daß e und h im ganzen Raum identisch verschwinden.

In einer uns erst jetzt bekannt gewordenen Arbeit zeigt C. J. Bouwkamp⁵⁾ im Anschluß an Lord Rayleigh⁶⁾ die Mehrdeutigkeit der Lösung des ohne Kantenbedingung formulierten Beugungsproblems auf besonders einfache Weise: man gewinnt zu jeder Lösung eine von ihr verschiedene, indem man sie z. B. zweimal nach der Koordinate differenziert, deren Achse auf dem Schirm senkrecht steht. Eine Untersuchung der Sommerfeldschen Lösung für die Beugung einer ebenen, elektromagnetischen Welle an der vollkommen leitenden Halbebene ergibt nach Bouwkamp⁷⁾, daß die elektromagnetischen Feldstärken an der Kante höchstens wie $\varrho^{-1/2}$ unendlich werden; damit ist bewiesen, daß die Sommerfeldsche Lösung unsere Kantenbedingung erfüllt.

⁵⁾ C. J. Bouwkamp, *Physica* **12**, 467 (1946).

⁶⁾ Lord Rayleigh, *Scient. Papers* Bd. IV, 288 (1903).

⁷⁾ C. J. Bouwkamp, *Math. Ann.* **67**, 317 (1896).

Aachen, Institut für theoretische Physik der Technischen Hochschule.

(Bei der Redaktion eingegangen am 23. Juni 1949.)

Über die Gleitfähigkeit der metallischen Strukturen der Magnesiumgruppe*)

Von H. Seifert

(Mit 2 Abbildungen)

Max v. Laue zum 70. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht

Es wird die Frage untersucht, wie weit sich die Gleitelemente der einfachen Schiebungen (Zwillingsgleitungen) in der Gruppe der Metallstrukturen des Typus Magnesium den bisher gegebenen formalgeometrischen Leitsätzen einfügen. Die Bedeutung komplizierterer sekundärer Strukturelemente für die rangmäßige Einreihung von Massengitterebenen und -linien wird herausgestellt. — Die Dynamik der Gleitvorgänge wird durch eine Hypothese in Beziehung gesetzt zu der durch Fourieranalyse ermittelten Anisotropie der Elektronendichte der Metallstruktur. Vorkommen und Lage der Knoten maximaler Elektronendichte bestimmen danach die realen Gleitelemente. Der gitterdynamische Inhalt der Hypothese entspricht völlig der früher von Stark für Ionengitter ausgesprochenen Idee zur Begründung ihres Gleitvermögens. Die gitterenergetische Deutung muß auch hier offen bleiben. — Die mechanische Zwillingsbildung nach (1012) in der Magnesiumgruppe wird in ihren kinematischen Einzelheiten analysiert.

I.

An drahtförmigen Einkristallen von Magnesium, Zink und Cadmium, Metallen mit einer Struktur, die der hexagonal dichtesten Kugelpackung nahe kommt, beobachtet man bei ungleichförmiger Beanspruchung plastische Verformungen, die bei Zimmertemperatur bekanntlich in Translationen nach

$$T_1 = (0001), \quad t_1 = [11\bar{2}0]$$

bestehen. Dazu treten untergeordnet mechanische Zwillingsbildungen, deren dynamische Kennzeichnung noch immer unzureichend ist¹⁾. Die Herausbildung der Zwillingslamellen geschieht nach dem Gleitschema

$$K_1 = (10\bar{1}2) \text{ mit } K_2 = (\bar{1}012), \text{ d. h. } \eta_1 = [10\bar{1}\bar{1}],$$

wobei also reziproke Schiebungen vorliegen. Für Magnesium wird seltene Lamellenbildung nach (1011), doch ohne nähere kristallgeometrische Kennzeichnung, mehrfach bezeugt¹⁾.

*) Vorläufige Mitteilung: Naturwiss. **34**, 89 (1947).

¹⁾ E. Schmid u. W. Boas, Kristallplastizität, Berlin 1935.

An Magnesium wurde bei erhöhter Temperatur, einer häufigen Erfahrung entsprechend, außer einer erheblichen Verbesserung der bereits vorhandenen Gleitfähigkeit das Auftreten eines weiteren Mechanismus beobachtet²⁾. Überzeugend experimentell bewiesen scheint das angegebene Gleitschema

$$T_2 = (10\bar{1}1), \quad t_2 = t_1 = [11\bar{2}0],$$

mit derselben Gleitrichtung nicht.

Über den gittergeometrischen Charakter der Gleitelemente der Translationen bei metallischen Gittern wurden einige Leitsätze von A. Smekal³⁾ zusammengestellt. Hier soll insbesondere die Frage beschäftigen, wie weit sich die Schiebungselemente obiger Zwillingsbildung diesen Gesetzmäßigkeiten einordnen. Diese Frage ist um so berechtigter, als bereits P. Niggli⁴⁾ eine Zusammenfassung beider Typen von Gleitmechanismen unter einheitlichem Gesichtspunkt versuchte.

Die Tabelle 1 enthält eine Rangordnung der niedrigst indizierten Strukturebenen und Gitterlinien für Magnesium und Zink nach ihrer Massendichte bzw. nach dem Parameter der jenen parallelen Atomreihungen (Daten nach dem Strukturbericht, Band 1).

Tabelle 1
Massendichte und Parameter der wichtigsten Massengitterebenen und Massengitterlinien der Strukturen von Magnesium und Zink

	Mg	Zn		Mg	Zn
(0001)	0,11276	0,16455	$[11\bar{2}0] (t)$	3,20 Å	2,649 Å
(10 $\bar{1}1$)	0,10607	0,13884	$[10\bar{1}1] (\eta_1)$	3,190 Å	2,901 Å
(11 $\bar{2}0$)	0,06939	0,08842		4,518 Å	3,928 Å
(10 $\bar{1}0$)	0,06010	0,07657	[0001]	5,20 Å	4,930 Å
(11 $\bar{2}2$)	0,05910	0,07789	$[10\bar{1}0]$	5,543 Å	4,588 Å
(10 $\bar{1}2$)	0,04112 ⁵⁾	0,05605	$[10\bar{1}\bar{2}] (\eta_2 ?)$	3,190 Å	2,901 Å
(11 $\bar{2}1$)	0,03316	0,04269		8,631 Å	8,003 Å
			$[\bar{2}113]$	6,106 Å	5,597 Å

Danach sind die T , t dichtest besetzte Gitterelemente. Die Gleitung nach (10 $\bar{1}1$) würde, wie schon E. Schmid, l. c., hervorhob, formalgeometrisch richtig eingestuft sein, wenn man das zweite Atom der Ebenenserie (nach Tabelle 2; keineswegs übrigens genau „zentrierend“) der ersten Massenebene wegen des geringfügigen Normalabstandes hinzuzählt, d. h. also wellige Doppeleneben annimmt. So ist (10 $\bar{1}1$) auch in der Tabelle 1 eingetragen. $t = [11\bar{2}0]$ wäre dann „Hauptgleitrichtung“ im Sinne von A. Smekal.

Tabelle 2
Ebenensatz der Massenserie nach (10 $\bar{1}1$) | Ebenensatz der Serie nach (10 $\bar{1}2$)

Nr.	$q^a)$	Teilgitter	Aq	Nr.	q	Teilgitter	Aq
1	$\frac{5}{12}$	$Mg_2 (Zn_2)$	$\frac{1}{6}$	1	$\frac{1}{6}$	$Mg_1 (Zn_1)$	$\frac{2}{3}$
2	$\frac{7}{10}$	$Mg_1 (Zn_1)$	$\frac{5}{6}$	2	$\frac{5}{6}$	$Mg_2 (Zn_2)$	$\frac{1}{3}$
1'	$\frac{5}{12}$	$Mg_2 (Zn_2)$		1'	$\frac{1}{6}$	$Mg_1 (Zn_1)$	

²⁾ E. Schmid, l. c.

³⁾ A. Smekal, Z. Physik **93**, 166 (1935); Handb. d. Physik XXIV, 2. Teil, Berlin 1933.

⁴⁾ P. Niggli, Z. Kristallogr. **71** A, 413 (1929).

⁵⁾ $q = 1$ bedeutet den Normalenabstand identischer Ebenen der Serie.

Die Elemente der Schiebung nach $(10\bar{1}2)$ — der Massenebenensatz sei auch in Tabelle 2 festgehalten — stehen scheinbar weit zurück, wie ja überhaupt der kristallonomische Charakter der Zwillingsene, ein häufiger Fall, schon etwas komplizierter ist. Das Zurücktreten der Prismen ist unverständlich; ebenso findet das stärkere Betontsein von $(11\bar{2}2)$ keinerlei dynamisches Äquivalent, wiewohl diese Strukturfläche die ziemlich kurzperiodische Massengitterlinie $[1\bar{1}00]$ mit $a/\sqrt{3} = 5,543$ (4,588) Å enthält⁶⁾.

Wie erklärt sich die Bedeutung von $(10\bar{1}2)$, zumal auch die Gleitrichtung η_1 keineswegs eine kleine Gitterperiode besitzt?

Zu diesem letzten Punkt zunächst eine ergänzende Einschränkung: Wie man in dem Massengitternetz in der Ebene der Schiebung $S = (1210) \perp K_1$ gut erkennt (Abb. 2), kann gittergeometrisch der Ebenensatz nach $(10\bar{1}2)$ als eine Folge welliger, doppelschichtiger Massenebenen beschrieben werden, die in relativ weitem Abstand von $2/3 \varrho_{(10\bar{1}2)} = 1,264$ (1,119) Å aufeinander folgen. Die Atomanordnung in den Schichten ist so, daß η_1 gewissermaßen als Zickzackkette von Atomen vorzustellen ist mit zwei verschiedenen Abständen $|Mg_1 - Mg_2|$ ($|Zn_1 - Zn_2|$) von 3,19 (2,901) Å (wenig größer als die Grundlänge a_0) und 4,518 (3,928) Å.

Man mag also in diesen Doppelketten ein sekundäres Gitterelement von zugleich dynamischer Bedeutung im Sinne früherer Untersuchungen an Ionenkristallen⁷⁾ und damit formal ein Aufrücken von η_1 in der Rangordnung (gemäß Tabelle 1) gleich hinter $t = [11\bar{2}0]$ sehen. Dieses Ergebnis befriedigt freilich noch nicht voll.

II.

Die Struktur des metallischen Magnesiums ist nach den Ergebnissen der röntgenographischen Fourieranalyse von R. Brill und Mitarbeitern⁸⁾ ausgezeichnet durch eine gleichmäßige mittlere Elektronen-

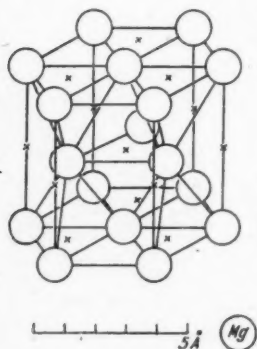


Abb. 1.
Struktur von Magnesium

dichte von 0,09 Elektron/Å³ im interatomaren Raum. Von besonderem Interesse sind bestimmte sehr kleine Bereiche und ihre räumliche Verteilung, in denen dieser Wert bis zu einer maximalen Höhe von 0,2 Elektron/Å³ überschritten wird, was fast genau 2 Elektronen pro Atom entspricht. Die Zentren maximaler Werte dieser Bereiche sind in Abb. 1 mit Kreuzchen bezeichnet; sie bilden zwei analog den Massenzentren ineinander gestellte hexagonale Raumgitter und entsprechen, räumlich anschaulich gefaßt, denjenigen Lücken in der dichtesten Kugelpackung der Massenzentren, die so dicht als möglich allseitig von Kugeln umgeben sind.

Verfolgt man nun die Verteilung dieser Bereiche unter dem Gesichtspunkt der Massenebenen

⁶⁾ Daten in Klammern beziehen sich stets auf Zink.

⁷⁾ H. Seifert, Z. Elektrochem. **50**, 78 (1944); Z. Kristallogr. A **106**, 50 (1945).

⁸⁾ R. Brill, H. G. Grimm, C. Hermann u. Cl. Peters, Naturwiss. **26**, 479 (1938); Ann. Physik (5) **41**, 37 (1942).

und Massengitterlinien, so zeigen sich so auffällige Beziehungen zu den Elementen der Gleitmechanismen, daß man ihnen wohl eine hohe dynamische Bedeutung für die Deformationen dieser Kristallstrukturen zuschreiben muß.

Die Zentren (F) jener Bereiche liegen einmal innerhalb der dichtest belegten Massenebenen (0001) und hier zwischen den Massengitterlinien $//t$. In den Ebenen (10 $\bar{1}$ 0) finden wir sie auf den [0001]-Gitterlinien, in (11 $\bar{2}$ 0) ebenso auf den beiden niedrigst periodischen Gitterlinien, welche die doppelt-primitive, rechteckige Masche bilden. Komplizierter ist es bei den Pyramiden 2. Ordnung. Im Massenebenensatz nach (11 $\bar{2}$ 2) verhält es sich so: Die Massenebenen selbst enthalten auch hier die F -Punkte, und diese liegen zwischen den Atomzentren der gleichen kurzperiodischen Gitterlinien [10 $\bar{1}$ 0] wie vorher bei (11 $\bar{2}$ 0); in gleicher Anordnung auch in der Richtung [20 $\bar{2}$ 3]. — Noch innerhalb der Massenebenen liegend, findet man die F -Punkte in (10 $\bar{1}$ 2) in Scharen $//\eta_1$, die zwischen den Atomreihungen gleicher Richtung in halbem Abstand verlaufen, wobei sie jedoch um eine halbe Periode in dem an sich gleichen Zickzackgang versetzt sind (vgl. Abb. 2 in S). In benachbarten Schichten liegen die Ketten der Atome wie der F -Punkte $//\eta_1$ wechselweise übereinander nach Art der positiven und negativen Ionen bei dem Typus (110) der Gleitfläche von Steinsalz.

Einen ganz anderen Typ stellt die Pyramide (10 $\bar{1}$ 1) in ihrer Struktur dar. Wie man ebenfalls der Abb. 2 leicht entnehmen kann, bilden nämlich hier die F -Punkte auf halbem Abstand gelegene Zwischenebenen der gekennzeichneten welligen doppelt belegten Massengitterebenen; die Anordnung in ihnen ist die gleiche nach den sehr ungleich besetzten zickzackförmigen Ketten der allgemeinen Richtung [10 $\bar{1}$ 2] wie bei den Atomen, denen die Ketten nach [2113] mit der Periode des Wertes $\sqrt{a^2 + c^2}$ gerade noch nicht den Rang ablaufen. (Vgl. Tabelle 1.)

III.

Man kann aus diesen Ermittlungen zwei Sätze ableiten, die gewisse Hypothesen zur Dynamik der Gleitvorgänge enthalten:

1. Es kann keine Atomreihe als Gleitrichtung fungieren, die zwischen ihren Massenzentren F -Punkte beherbergt.

2. Es dürfen bei Bewegungen von Strukturteilen gegen andere niemals Atomreihungen nächst benachbarter Massenebenen übereinander hingleiten; höchstens können Atomreihen beginnen, an analogen F -Punkt-Reihen entlang zu gleiten.

Diese Aussagen gelten auch für zusammengesetzte (sekundäre) Strukturelemente (η_1).

Der gitterdynamische Inhalt obiger Aussagen ist völlig analog der Hypothese von J. Stark⁹⁾ über das Gleitvermögen bei Ionenkristallen¹⁰⁾, wenn man nur den Atomen der metallischen Struktur als positiven Ionen die F -Knoten als Punkte mit negativer Überschußladung gegenüber stellt. Das wäre eine Anlehnung an jene Gedankengänge, die eine Theorie der metallischen Bindung auf der Grundlage der einfachen Modellvorstellung ableiten, nach welcher die Kristallgitter eines Metalls in Analogie zu den Ionenkristallen aus elektrisch aufgeladenen Atomrümpfen und Elektronen in bestimmten Gitterpunkten aufgebaut seien.

⁹⁾ J. Stark, Jb. Radioakt. u. Elektr. 12, 279 (1915).

¹⁰⁾ H. Seifert, l. c.

Dieses vielleicht überraschende allgemeine Ergebnis läßt es uns für um so berechtigter erscheinen, die Starksche Idee wieder in den Vordergrund der Überlegungen zur Dynamik der Gleitvorgänge gestellt zu haben.

Das spezielle Ergebnis für die hexagonalen Strukturen der Metalle der Magnesiumgruppe, sofern man bei allen in Analogie zum Magnesium jene Elektronendichteknoten annimmt, ist nun weiter, wie uns scheint, die befriedigende Aufklärung der experimentell gefundenen Gleitmechanismen, ohne daß damit freilich die tieferen gitterenergetischen Ursachen aufgeheilt sind.

Das Translationsvermögen nach der Basis (0001) und der Pyramide (10 $\bar{1}$ 1)¹¹⁾ ist nicht in Frage gestellt und richtet sich gemäß den bekannten Leitsätzen nach der Massenbelegung. Das Prisma (11 $\bar{2}$ 0) und die Pyramide (11 $\bar{2}$ 2) können dagegen nach der Struktur derin Frage kommenden Gitterlinien als Gleitflächen nicht fungieren.

Für das Prisma (10 $\bar{1}$ 0) wäre höchstens zu fragen, wieso eine Gleitung mit $t = [1120]$ nicht möglich ist. So wenig es ausgeschlossen ist, daß diese bei gesteigerten Temperaturen noch gefunden würde, so scheint doch hier der geringe Abstand benachbarter Massenebenen hinderlich zu sein, ein bisher im allgemeinen offenbar zu wenig beachteter dritter Gesichtspunkt.

Ins beste Licht rückt aber die gehobene Bedeutung der Zwillingsfläche (10 $\bar{1}$ 2) als der Basis nächstwichtiger Gleitfläche. Daß ein Gleiten nicht translatorisch erfolgt, sondern als Kristallschiebung, hängt hier zweifelsohne mit der Unsymmetrie der Gitterlinien parallel der Gleitrichtung zusammen, während die Struktur der Gleitfläche das Bild der ersten Translationsfläche (0001) zeigt. Dafür spricht die allgemeine Erfahrung, wenn diese auch in einem entsprechenden, klaren und eindeutigen Leitsatz ihren Niederschlag bisher noch nicht gefunden hat, schon weil es bisher noch nicht recht erklärte Ausnahmen von der Regel gibt.

Damit die Betrachtung nicht im Formalgeometrischen und Schematischen stecken bleibt, muß man versuchen, Weg und Schicksal der F -Knoten bei den zunächst auf Grund der Statik für das Idealgitter verständlich gemachten Bewegungen zu verfolgen. Denn es ist ja hier natürlich nicht so, daß dieselben wie die polar aufgeladenen Ionen in einem Ionengitter ihre Plätze an den Rändern der Gleitflächen bewahren. Eine überschlägige Betrachtung scheint zu zeigen, daß die Knoten wegen der jeweiligen Entfernung benachbarter Atome sich auflösen und mit Annäherung derselben an die neue Gleichgewichtslage nach Verschiebung um eine Identitätsperiode in Richtung t — wie es bei der mechanischen Zwillingsbildung ist, werden wir sogleich noch sehen — sich neu aufbauen.

Vielleicht führt die Aufhellung dieser rein gittergeometrischen Zusammenhänge zu gitterenergetischen Erklärungsversuchen der Dynamik der Gleitungen.

IV.

Wenden wir uns noch kurz einigen Einzelheiten des Bewegungsbildes der Zwillingsgleitung nach (1012) zu. Erst vor kurzem hat wieder F. Laves¹²⁾ darauf

¹¹⁾ Mangels genügender kristallographischer Kennzeichnung der mechanischen Zwillingsbildung nach (1011) konnte diese in die weiteren Betrachtungen nicht einbezogen werden. Es sei aber darauf hingewiesen, daß eine vermutete, an sich nicht unplausible Schiebung längs $K_1 = (1011)$, $K_2 = (1013)$ mit $K_1 \mid K_2 = 86^\circ 15' / 6'$ (für Mg) eine noch viel umständlichere Umorientierung des ganzen Strukturgebäudes als die nach (1012) aufwiese.

¹²⁾ F. Laves, Vortrag Stuttgart 1943 (Deutsche Bunsen-Ges.).

hingewiesen, daß bei dieser Kristallschiebung weder eine sogenannte Gitter- noch eine Strukturschiebung vorliegt, d. h., daß die bewegten Atome keineswegs einfach der Gleitfläche K_1 parallel und ihrem Abstand von derselben proportionale Wege in Richtung η_1 zurücklegen. Nur ein Viertel der Atome pro Zelle schieben so in die Zwillingsstellung (vgl. Abb. 2), während die übrigen wie bei manchen

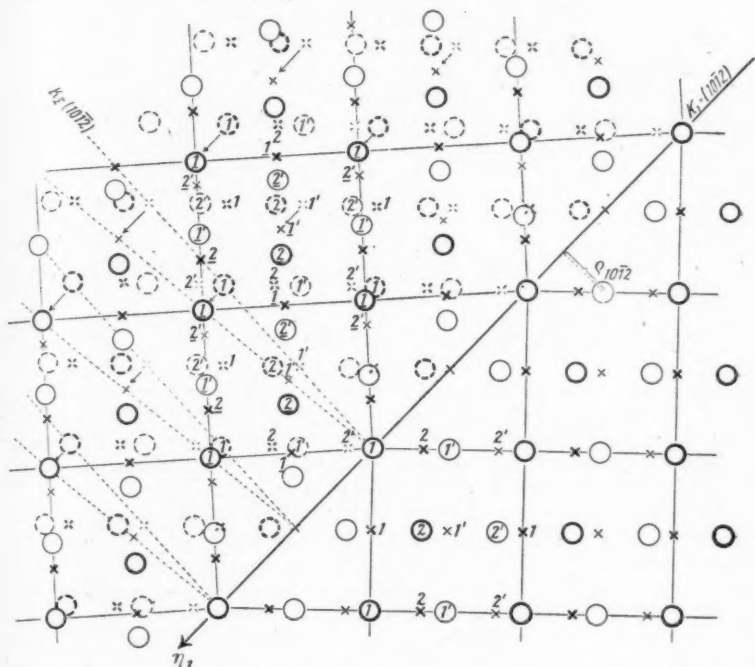


Abb. 2. Zwillingsgleitung nach $(10\bar{1}2)$ bei Zink, dargestellt in der Ebene der Schiebung $S = (1\bar{2}\bar{1}0)$

anderen Kristallschiebungen unverständliche Bewegungen ausführen, um von der Ausgangs- in die Endlage zu gelangen. Laves hat für den unübersichtlichen Gesamtvorgang des Einrückens aller Atome in die symmetrischen Zwillingsstellungen — abgesehen etwa von den Atomen einer schmalen Grenzschicht — den Begriff der „Umkristallisation“ in Vorschlag gebracht.

Benutzt man zur Analyse der Teilvorgänge zwei neu eingeführte Vorstellungen, die der Massendoppelebenen und die der F -Punkte, so scheint uns ein Fortschritt in der Erkenntnis immerhin zu verzeichnen zu sein. Es sei dies an Hand der Abb. 2 erläutert.

In der Abbildung, für die Dimensionen des Zinks gezeichnet, ist die Kristallschiebung wie üblich in der Ebene der Schiebung S $(1\bar{2}\bar{1}0) \perp K_1$ dargestellt. In dem links der Gleitfläche K_1 (in ihrem Schnitt η_1 mit S projiziert) gelegenen

Zwillingsbereich sind die alten Lagen sowohl der Atome als auch der F -Knoten gestrichelt eingezeichnet. Wie man sich etwa aus Abb. 1 leicht ableiten kann, enthält die Massenebenenserie nach $S(12\bar{1}0)$ zwei nicht identische Ebenen je Identitätsabstand $\varrho_{(12\bar{1}0)} = a_0$. Die Atome (Kreise) und die F -Knoten (Kreuze) der ersten Schicht sind stärker, die der unterliegend vorgestellten zweiten Schicht schwächer ausgezogen gezeichnet und ihnen je die Ziffer 1, 2 (entsprechend den beiden die nahe dichteste Kugelpackung zusammensetzenden, ineinander gestellten hexagonalen Raumgittern) bzw. 1', 2' zugeordnet.

Man kann die Analyse der Teilvorgänge behandeln unter dem Gesichtspunkt dessen, was in jedem Niveau der Strukturebene S geschieht, als auch dessen, was je nach den einzelnen Niveaus parallel der Gleitfläche K_1 sich ereignet. Wir wählen die zweite Beschreibungsweise. Man erkennt dann Folgendes:

1. In jeder identischen ersten Schicht des Ebenensatzes nach K_1 (vgl. Tabelle 2) gehen je die Atome 1 (mit dem theoretischen Schiebungsweg) und 2 in sich über, desgleichen die F -Punkte auf kürzestem Wege in sich, also $1' \rightarrow 1'$ (mit dem theoretischen Schiebungsweg) und $2' \rightarrow 2'$.

2. In der zweiten Schicht gelangen dagegen die Atome der Stellung 1' in die Stellung 2' und 2' in 1', ebenso die F -Punkte $2 \rightarrow 1$ und $1 \rightarrow 2$, wobei kein Zentrum einen Weg parallel der Gleitfläche im theoretisch geforderten Ausmaße zurücklegt.

3. Die F -Punkte verhalten sich also bewegungsmäßig formal genau so wie die Massenzentren.

Aus dieser Analyse der Teilvorgänge muß man schließen: Während die Massenzentren bei dem Schiebungsvorgang gewisse, je nach ihrer örtlichen Lage verschiedenartige Deformationen erleiden, werden die Bereiche abweichender Elektromechanischer gleichfalls ähnliche Veränderungen durchmachen, ohne jedoch offenbar wie bei den Translationen zwischendurch völlig zu verschwinden.

Nach diesem Bilde in der Ebene der Schiebung S stellt man zusammenfassend fest: Die gekennzeichneten Massenebenen bleiben in sich erhalten unter rollender Gleitung ihres atomaren Bestandes derart, daß die Zickzackketten $//\eta_1$, die der Atome und die der Knoten, beim Gleiten in sich gewissermaßen nur ihre Gelenke vertauschen und im übrigen erhalten bleiben. Das Gesamtbild scheint nun nicht mehr ganz so wirr und in das Gefüge einzelner, immerhin plausibler Teilvorgänge gebracht. Vor allem muß man sich offenbar von der ganz falsch gestellten Forderung nach den der Gleitfläche parallelen Verschiebungswegen einzelner Massenzentren frei machen, einer Forderung, die nur aus dem Bilde und der Definition der im Makrokristall gesehenen Kristallschiebung stillschweigend abgeleitet wurde.

Das „Einschnappen“ des verschobenen Kristallteils als eines Ganzen in die Zwillingslage, das grundlegende Geheimnis der Kristallschiebungsvorgänge, ist gitterenergetisch grundsätzlich zu kennzeichnen als das Verharren in einer stabilen Lage minimaler potentieller Energie, was in anderen Betrachtungsweisen auch als das Streben nach möglichst hoher Symmetrie dargestellt wird.

Die Verhältnisse unmittelbar an der Grenzfläche zwischen verschobenem und unverschobenem Kristallteil sind auch nur dann ungeklärt und scheinbar in Unordnung, wenn man sich hier nicht des Gesichtspunkts der Massendoppelebenen bedient. Tut man dies aber und legt auf die Erhaltung dieses geschlossenen Gitterelements Gewicht, so ist offenbar durch kleine Ausweichbewegungen der Atome der Stellung 2 (indem das Nullniveau direkt durch die Stellung 1 gelegt wird) in eine den Kräften der einseitig veränderten Umgebung angepaßte Mittellage allem, was gefordert werden kann, Genüge geleistet.

V.

Es scheint nach dem Dargelegten außer Zweifel, daß die *F*-Knoten als Bereiche abweichender und zwar erhöhter Elektronendichte von einem mittleren Wert der metallischen Struktur für die Gitterdynamik eine physikalische Realität bedeuten. Das wahre Wesen der Beziehungen bleibt bei dem derzeitigen Stand unserer Kenntnis vom metallischen Bindungszustand zunächst dunkel. Es wurde aber schon kurz angedeutet, auf welchem Wege man sich eine gitterenergetisch ausgerichtete Begründung denken könnte.

Mangels Unterlagen ist eine sichere Übertragung des vorliegenden Untersuchungsergebnisses auf andere metallische Strukturen noch nicht möglich. Doch soll, da sich über die mutmaßliche Lage analoger Elektronendichteknoten plausible Annahmen machen lassen, seine Prüfung anschließend erfolgen an den raumzentrierten kubischen Strukturen der Eisenmetalle mit ihrer interessanten Gitterschiebung nach (112) und den daneben existierenden, noch etwas ungeklärten Translationsschemata, sowie an den Strukturen der kubischen dichtesten Packung, bei denen die Oktaederfläche (111) sowohl als Zwillingsgleitfläche als auch als Translationsfläche zu fungieren scheint. — Zur Aufhellung der angedeuteten Zusammenhänge dürften sich ferner Betrachtungen an intermetallischen Phasen und sonderlich an Strukturen mit Übergangszuständen der Bindungsart besonders empfehlen.

Münster, Mineralogisch-Petrographisches Institut
der Westfälischen Landesuniversität *).

*) Abgeschlossen im März 1945 in Göttingen, eingereicht im Oktober 1946 der Redaktion der Zeitschrift für Kristallographie, die nicht wieder erschienen ist.

(Bei der Redaktion eingegangen am 13. Juni 1949.)

Theorie der magnetischen Widerstandseffekte in Metallen

Von Max Kohler

(Mit 3 Abbildungen)

Max v. Laue zum 70. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht

Für das einfachste Zwei-Bänder-Modell werden die magnetischen Widerstandseffekte (elektrische und thermische Widerstandsvermehrung) allgemein betrachtet, ohne Spezialisierung des Stoßmechanismus. Die statistische Fundamentalgleichung wird nach einem erstmalig von Enskog in der Gastheorie angewandten Verfahren allgemein gelöst. Für den elektrischen und thermischen Widerstand im transversalen Magnetfeld werden Näherungsausdrücke abgeleitet, die mit den von Sondheimer und Wilson angegebenen Interpolationsformeln übereinstimmen. Dieselben Formeln würde man auch erhalten, wenn man mit Stoßzeiten der Elektronen rechnete, wobei allerdings die Stoßzeit für rein elektrische Strömungsvorgänge in tiefen Temperaturen wesentlich verschieden ist von derjenigen für rein thermische Strömungsvorgänge. Dadurch wird in gewissem Umfange das Rechnen mit mittleren Stoßzeiten auch in tiefen Temperaturen gerechtfertigt. An Hand der abgeleiteten Formeln erweist sich der Näherungscharakter von Ähnlichkeitsformeln für die relativen Widerstandsänderungen (elektrische oder thermische) in Abhängigkeit vom Magnetfeld und der Größe des magnetfeldfreien Widerstandes, in ähnlicher Weise, wie dies auch für die Mathiessensche Regel oder das Gesetz der isothermen Geraden der Fall ist. Die angenäherte Gültigkeit der Ähnlichkeitsregel für die relative Wärmewiderstandsänderung

$$\frac{\Delta w}{w_0} = G \left(\frac{H}{T} \cdot w_0 \cdot T L_{so} \right)$$

wird an Hand der Messungen von de Haas und de Nobel an reinstem W und von Grüneisen und Erfling an sehr reinen Be-Kristallen dargetan.

Die Grüneisensche Methode zur Bestimmung der Gitterleitfähigkeit wird für Metalle vom 1. Leitfähigkeitstyp im starken, transversalen Magnetfeld theoretisch begründet. Die so erhaltenen kleinen Absolutwerte, für die Größe der Gitterleitfähigkeit in tiefen Temperaturen sind in Übereinstimmung mit den allgemeinen Aussagen der Theorie, wonach die Gitterleitfähigkeit der Metalle gegenüber derjenigen von Isolatoren durch die starke Wechselwirkung der Gitterwellen mit den Elektronen in den ersteren stark herabgesetzt wird.

An Hand des reduzierten Diagrammes für die untersuchten Metalle des periodischen Systems wird gezeigt, daß für den Leitfähigkeitstyp nicht allein die Zahl der Valenzelektronen maßgebend ist, sondern auch die Kristallstruktur.

Allgemein läßt sich feststellen; Die Theorie der magnetischen Widerstandseffekte kann infolge ihres komplizierten mathematischen Apparates nur verhält-

nismäßig wenig allgemeine Aussagen machen. Diese letzteren werden aber durch das Experiment gut bestätigt. Diese Tatsache stützt die Annahme, daß die moderne Elektronentheorie der Metalle bei konsequenter Ausgestaltung auch dieses theoretisch schwierige Erscheinungsgebiet weitgehend zu deuten vermag. Die bisher aufgetretenen groben Widersprüche mit der Erfahrung stellten sich stets als theoretische Inkonssequenzen heraus.

Einleitung

Der Änderung des elektrischen Widerstandes der Metalle im Magnetfeld sind umfangreiche experimentelle Untersuchungen gewidmet worden. Während Kapitza¹⁾ noch einen großen experimentellen Aufwand zur Erzeugung extremer Magnetfelder benötigte, gestattet die Benutzung äußerst reiner Metallproben und tiefer Temperaturen eine Beschränkung auf Magnetfelder weit geringerer Stärke bei gleichzeitiger gewaltiger Steigerung des Effektes. Die Wärmeleitfähigkeit eines Metalles wird durch ein Magnetfeld in ähnlicher Weise herabgesetzt wie die elektrische Leitfähigkeit. Diese Erscheinung ist für Bi schon lange bekannt, konnte aber an normalleitenden Metallen erst in neuerer Zeit durch Verwendung tiefer Temperaturen und extrem reiner Metallproben gemessen werden²⁾. Infolge der großen experimentellen Schwierigkeiten, die einer genauen Messung der Wärmeleitung in tiefsten Temperaturen entgegenstehen, ist das vorliegende Beobachtungsmaterial zu diesem Problem weniger umfangreich. Leider erwies sich die Theorie der magnetischen Effekte als sehr kompliziert. Von Peierls³⁾ wurde nachgewiesen, daß erst die Berücksichtigung der Anisotropie der Bindung der Elektronen an das Kristallgitter zur richtigen Größenordnung des Effektes im schwachen Magnetfelde führt. Das Blochsche Elektronengasmodell führt infolge seiner Isotropie zu keiner brauchbaren Theorie der Widerstandsänderung. Einer allgemeinen Behandlung ist nur der Grenzfall des extrem starken Magnetfeldes zugänglich⁴⁾. Abgesehen von diesem erst neuerdings allgemein untersuchten Grenzfall des sehr starken Magnetfeldes, wurde bisher stets die Vorstellung einer universellen Stoßzeit der Elektronen in Verbindung mit der Annahme einer quadratischen Abhängigkeit der Eigenwertverteilung der Elektronen (darunter versteht man die Energie E eines Elektronenzustandes als Funktion der Komponenten des Ausbreitungsvektors \mathbf{k} der Elektronenwellen) benutzt⁵⁾. Nun führt die Annahme einer universellen Stoßzeit der Elektronen zweifellos zu Widersprüchen mit der Erfahrung in tiefen Temperaturen, indem die Wiedemann-Franz-Lorenz'sche Zahl konstant sein sollte, während sie in reinen Metallen erfahrungsgemäß mit der Temperatur abnimmt (für $T < \Theta$, wo Θ die charakteristische Temperatur des Metalls). Beschränkt man sich aber auf die Betrachtung rein elektrischer Strömungsvorgänge (elektrischer Widerstand, Halleffekt), so entfällt obiger Widerspruch. Die Berechnung dieser Effekte mit Hilfe des Blochschen Elektronengasmodells⁶⁾ zeigt, daß die Annahme einer von der Energie unab-

¹⁾ P. Kapitza, Proc. Roy. Soc. London (A) **123**, 292 (1928).

²⁾ E. Grüneisen u. H. Adenstedt, Ann. Physik **31**, 714 (1938).

³⁾ R. Peierls, Ann. Physik **10**, 97 (1931).

⁴⁾ M. Kohler, Ann. Physik **5**, 89 (1949).

⁵⁾ D. Blochinzev u. L. Nordheim, Z. Physik **84**, 168 (1933); M. Kohler, Physik. Z. **39**, 9 (1938).

⁶⁾ M. Kohler, Z. Physik **125**, 679 (1949).

hängigen Stoßzeit in diesen Fällen in guter Näherung zu denselben Ergebnissen führt. Aufgabe der vorliegenden Arbeit soll es sein, an Hand eines speziellen, einfachen Zweibändermodells strenge Berechnungen der Änderung des elektrischen und thermischen Widerstandes im transversalen Magnetfeld durchzuführen, und zwar ohne Benutzung der Vorstellung von Stoßzeiten. Das im Folgenden benutzte Zweibändermodell wurde schon von Sondheimer und Wilson⁷⁾ hinsichtlich der Widerstandsänderungseffekte betrachtet. Allerdings geben diese Autoren keine strengen Lösungen des Problems, sondern erschließen in eleganter Weise durch Betrachtung strenger Lösungen in gewissen Grenzfällen Interpolationsformeln für den elektrischen und thermischen Widerstand im transversalen Magnetfeld. Die von Sondheimer und Wilson angegebenen Interpolationsformeln ergeben sich im Folgenden als 1. Näherungen des strengen Verfahrens. Die im vorliegenden Arbeit benutzte Lösungsmethode der statistischen Fundamentalgleichung entspricht weitgehend derjenigen, die Enskog⁸⁾ in der Gastheorie erstmalig mit großem Erfolg anwandte. Die Näherungsformeln von Sondheimer und Wilson für den elektrischen und thermischen Widerstand stimmen genau mit denjenigen überein, die man erhält, wenn man mit mittleren Stoßzeiten gerechnet hätte. Allerdings ist dabei die zu benutzende Stoßzeit für den Wärmeleitungsvorgang (bei verschwindendem elektrischen Strom) verschieden von derjenigen bei rein elektrischen Strömungsvorgängen. Durch diese Betrachtungen wird die Anwendbarkeit der Vorstellung von Stoßzeiten auch in tiefen Temperaturen in gewissem Umfang begründet. Mit der Brauchbarkeit dieser Vorstellung hängen folgende empirische Befunde zusammen:

1. Die angenäherte Gültigkeit der Mathiessenschen Regel von der Additivität der Widerstände (Additivität von Idealwiderstand und Restwiderstand).

2. Ist $\Delta\varrho$ die Änderung des Widerstandes im Magnetfeld H , so besteht folgende Ähnlichkeitsregel⁹⁾:

$$\frac{\Delta\varrho}{\varrho_0} = F(H/\varrho_0), \quad (1)$$

wo ϱ_0 der feldfreie elektrische Widerstand und F eine für das Metall charakteristische Funktion ist. Diese Regel hat sich empirisch an einer großen Zahl von Substanzen gut bewährt¹⁰⁾. Es zeigte sich, daß größere Abweichungen von der Mathiessenschen Regel und dieser Regel oft gleichzeitig auftreten. Die Regel (1) wurde zuerst auf Grund der Vorstellung einer mittleren Stoßzeit abgeleitet⁹⁾.

3. Auch für die Änderung Δw des thermischen Widerstandes eines Metalles im Magnetfeld H besteht näherungsweise eine zu (1) analoge Ähnlichkeitsregel¹¹⁾:

$$\frac{\Delta w}{w_0} = G(H/T w_0), \quad (2)$$

wo w_0 der magnetfeldfreie Wärmewiderstand und T die absolute Temperatur sind und G eine für das Metall charakteristische Funktion ist.

Die Brauchbarkeit des Begriffes Stoßzeit ist in der Elektronentheorie der Metalle weitgehend analog zu derjenigen der mittleren freien Weglänge oder der

⁷⁾ E. H. Sondheimer u. A. H. Wilson, Proc. Roy. Soc. London **190**, 435 (1947).

⁸⁾ D. Enskog, Dissertation Uppsala 1917.

⁹⁾ M. Kohler, Ann. Physik **32**, 211 (1938).

¹⁰⁾ E. Justi, Leitfähigkeit und Leitungsmechanismus fester Stoffe, Göttingen 1948, S. 62.

¹¹⁾ M. Kohler, Naturwiss. **36**, 186 (1949).

mittleren Stoßzeit in der Gastheorie, wo man bei genaueren Betrachtungen auch den Diffusionsquerschnitt der Moleküle unterscheiden muß von dem Reibungsquerschnitt. Nur bei roher Betrachtung genügt es von einem Molekülquerschnitt schlechtweg zu sprechen. Eine Besonderheit des Begriffes Stoßzeit besteht in der Elektronentheorie darin, daß die für Wärmeleitungsprozesse charakteristische Stoßzeit unter Umständen (in reinsten Metallen in tiefen Temperaturen) von anderer Größenordnung sein kann als die Stoßzeit für rein elektrische Leitungsvorgänge, während es so etwas in der Gastheorie kaum gibt.

§ 1. Allgemeine Formeln

Es werde das bekannte Zweibändermodell betrachtet: Ein fast vollbesetztes 1. Band (*d*-Band genannt) und ein fast leeres Band (*s*-Band). Ein solches Modell ist von Mott¹²⁾ bei der Betrachtung der elektrischen und magnetischen Eigenschaften der Übergangsmetalle (z. B. Pt und Pd) herangezogen worden. Eine erste rechnerische Behandlung der Stoßvorgänge der Elektronen mit dem Gitter in einem solchen Modell wurde von A. H. Wilson¹³⁾ gegeben. Für die Eigenwertverteilung wird die einfachst mögliche gemacht:

$$E = \frac{\hbar^2}{2 \cdot m_s} \cdot K^2 \quad \text{für } s\text{-Elektronen}$$

$$E - E_0 = -\frac{\hbar^2}{2 \cdot m_d} \cdot K^2 \quad \text{für } d\text{-Elektronen,} \quad (3)$$

wo \hbar die durch 2π dividierte Plancksche Konstante, K der Absolutwert des Ausbreitungsvektors der Elektronen und m_s bzw. m_d die scheinbaren Massen der *s*- bzw. *d*-Elektronen sind, E_0 ist der Unterschied zwischen dem höchsten Energiezustand des *d*-Bandes und dem niedrigsten Zustand des *s*-Bandes. Besonders diese Annahme über die Eigenwertverteilung der Elektronen stellt eine starke Spezialisierung des Modells dar. Dieses Modell besitzt aber den großen Vorteil, daß es sich ähnlich allgemein behandeln läßt, wie das Blochsche Einbandmodell, darüber hinaus aber nicht nur endliche magnetische Widerstandseffekte liefert, sondern auch den anomalen Halleffekt.

Bei Streuprozessen mit dem Gitter können auch Übergänge von Elektronen aus dem *s*-Band in das *d*-Band und umgekehrt erfolgen. Derartige Prozesse seien im Folgenden der Einfachheit halber ausgeschlossen, ihre Berücksichtigung würde prinzipiell nichts Neues bringen. Nach dieser Annahme verlaufen also die Stoßprozesse in den beiden Bändern vollkommen unabhängig voneinander. Es genügt, die statistische Fundamentalgleichung für jedes einzelne Band gesondert zu lösen.

Im gestörten Zustand (d. h. bei Anwesenheit eines elektrischen Feldes mit Komponenten in der *x*- und *y*-Richtung sowie eines Magnetfeldes der Stärke H in der *z*-Richtung) lautet die Verteilungsfunktion für die *s*-Elektronen:

$$f^{(s)} - f_0^{(s)} = -\Phi^{(s)} \partial f_0 / \partial E, \quad \text{wo} \quad \Phi^{(s)} = c_x^{(s)} \cdot K_x + c_y^{(s)} \cdot K_y, \quad (4)$$

dabei ist f_0 die ungestörte Fermi-Verteilung:

$$f_0^{(s)} = 1 / e^{(E - \epsilon) / kT} + 1 \quad (4a)$$

¹²⁾ N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. London **153**, 669 (1936).

¹³⁾ A. H. Wilson, Proc. Roy. Soc. London A **167**, 580 (1938).

und $c_x^{(s)}$ bzw. $c_y^{(s)}$ sind zu bestimmende Funktionen der Energie E . Die Form (4) der Verteilungsfunktion im Magnetfeld läßt sich aus Transformationseigenschaften erschließen infolge der Isotropie der Eigenwertverteilung. Die Größe ζ ist die Fermische Grenzenergie bei der absoluten Temperatur T . Es besteht die Ungleichung

$$0 < \zeta < E_0, \quad (4b)$$

da sonst die beiden Bänder sich energetisch nicht überlappen würden. Für das d -Band gibt es eine analoge gestörte Verteilungsfunktion von der Form (4). Es ist zweckmäßig an Stelle von (4) in diesem Falle die Definitionsgleichung zu setzen:

$$f^{(d)} - f_0^{(d)} = \Phi_d \cdot \partial f_0^{(d)} / \partial E \quad \text{mit:} \quad \Phi_d = c_x^{(d)} \cdot K_x + c_y^{(d)} \cdot K_y, \quad (4c)$$

denn der elektrische Strom eines Elektronenzustandes ist gegeben durch:

$$\vec{j} = e \vec{v} = \frac{e}{\hbar} \text{grad}_R E \quad (5)$$

und besitzt im Falle der d -Elektronen entgegengesetztes Vorzeichen zum Falle der s -Elektronen (grad_R bedeutet Gradientbildung im K -Raum). Nun lautet die statistische Fundamentalgleichung in jedem Band:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_1 + \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{Stöße}} = 0,$$

wo $\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_1$ die Änderungsgeschwindigkeit der Verteilungsfunktion durch äußere Felder und Inhomogenitäten der Temperatur angibt und $\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{Stöße}}$ die Änderung infolge der Zusammenstöße der Elektronen mit dem Kristallgitter ist. In bekannter Weise erhält man die Gleichung für das s -Band:

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar}{m_s} \frac{\partial f_0^{(s)}}{\partial E} \left\{ e G_x \cdot K_x + e G_y \cdot K_y - \frac{E - \zeta}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial x} \cdot K_x + \frac{\partial T}{\partial y} \cdot K_y \right) \right. \\ \left. + \frac{e \cdot H}{\hbar \cdot c} \cdot (c_y^{(s)} \cdot K_x - c_x^{(s)} \cdot K_y) \right\} = \Omega^{(s)}(\Phi^{(s)}), \end{aligned} \quad (6a)$$

wo $\Omega^{(s)}$ der Stoßoperator der s -Elektronen mit dem Gitter ist. Er ist in der Bloch'schen Theorie ein linearer Integraloperator. Weiter ist:

$$G_x = F_x - \frac{T}{e} \frac{\partial \zeta}{\partial x}; \quad G_y = F_y - \frac{T}{e} \frac{\partial \zeta}{\partial y} \quad (6b)$$

mit F_x und F_y als Komponenten des äußeren elektrischen Feldes, und e die Ladung des Elektrons. Für das d -Band erhält man die zu (6a) analoge Gleichung:

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar}{m_d} \frac{\partial f_0^{(d)}}{\partial E} \left\{ e G_x \cdot K_x + e G_y \cdot K_y - \frac{E - \zeta}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial x} \cdot K_x + \frac{\partial T}{\partial y} \cdot K_y \right) \right. \\ \left. - \frac{e \cdot H}{\hbar \cdot c} \cdot (c_y^{(d)} \cdot K_x - c_x^{(d)} \cdot K_y) \right\} = \Omega^{(d)}(\Phi^{(d)}), \end{aligned} \quad (6c)$$

wo $\Omega^{(d)}$ der Wechselwirkungsoperator der d -Elektronen mit dem Kristallgitter ist und c wie oben die Lichtgeschwindigkeit. Gegenüber (6a) hat sich nur das Vorzeichen des zum Magnetfeld proportionalen Gliedes geändert, sonst ist alles analog.

Zur allgemeinen Lösung der Gln. (6a) und (6c) werden nun die Funktionen c_x bzw. c_y nach den Funktionen eines vollständigen Funktionensystems $\varphi_r(E)$

($v = 0, 1, 2 \dots$) der Variablen E entwickelt. Es werde in beiden Bändern gesetzt:

$$c_x = \lim_{n \rightarrow \infty} c_x^{(n)}; \quad c_y = \lim_{n \rightarrow \infty} c_y^{(n)},$$

wo:

$$c_x^{(n)} = \sum_{v=0}^n \xi_v^{(s)} \cdot \varphi_v^{(s)}(E); \quad c_y^{(n)} = \sum_{v=0}^n \eta_v^{(s)} \cdot \varphi_v^{(s)}(E). \quad (7)$$

Vollkommen analoge Beziehungen gelten für das d -Band, nur ist das Argument der Funktionen φ_v nicht E , sondern $E' = E_0 - E$.

Es sind die Entwicklungskoeffizienten $\xi_v^{(s)}$ und $\eta_v^{(s)}$ zu bestimmen. Es mögen noch die Abkürzungen eingeführt werden:

$$\psi_n^{(s)} = \varphi_n^{(s)}(E) \cdot K_x; \quad \psi_v^{(s)+} = \varphi_v^{(s)}(E) \cdot K_y \quad (7a)$$

mit entsprechenden Bezeichnungen für das d -Band, wo E durch E' ersetzt ist. Die n . Näherungsfunktion für die durch (4) definierte Funktion $\Phi^{(s)}$ lautet also:

$$\Phi_n^{(s)} = \sum_{v=0}^n (\xi_v^{(s)} \cdot \psi_v^{(s)} + \eta_v^{(s)} \cdot \psi_v^{(s)+}) \quad (8)$$

mit einer analogen Beziehung im d -Band.

Nun mögen Ausdrücke der Form:

$$(v, w)_p = \int v \Omega^{(p)}(w) \cdot \bar{\rho} \cdot d\tau_R \quad (p = s, d) \quad (9a)$$

betrachtet werden, wo v und w zwei beliebige Funktionen der Komponenten des Ausbreitungsvektors und $\bar{\rho} = 2/(2\pi)^3$ ein Gewichtungsfaktor und $d\tau_R$ das Volumenelement im K -Raum ist. Für diese Klammersymbole gelten die folgenden Regeln¹⁴⁾:

$$(v, w) = (w, v) \quad (9b)$$

und

$$(v, v) \geq 0, \quad (9c)$$

wobei das Gleichheitszeichen in (9c) nur gilt, wenn $v = 0$.

Die Näherungsfunktion $n^{(p)}$ ($p = s, d$) n . Näherung für die Verteilungsfunktion werde nun durch das Minimum des Ausdruckes:

$$Z_n^{(p)} = (\Phi^{(p)} - \Phi_n^{(p)}, \Phi^{(p)} - \Phi_n^{(p)}) \quad (p = s, d) \quad (10)$$

festgelegt. Im Grenzfalle $n \rightarrow \infty$ läßt sich dieser Ausdruck zu Null machen. Bei endlichem n aber wird diese Größe einen positiven Minimalwert für die richtige Vergleichsfunktion n . Näherung $\Phi_n^{(p)}$ annehmen. Die Extremalbedingungen zur Bestimmung der Entwicklungskoeffizienten $\xi_v^{(p)}$ und $\eta_v^{(p)}$ in (8) lauten:

$$\frac{\partial Z_n^{(p)}}{\partial \xi_v^{(p)}} = 0; \quad \frac{\partial Z_n^{(p)}}{\partial \eta_v^{(p)}} = 0 \quad (v = 0, 1, 2, \dots, n). \quad (11)$$

Nun ist:

$$\frac{\partial Z_n^{(p)}}{\partial \xi_v^{(p)}} = -2 \cdot (\psi_v^{(p)}, \Phi^{(p)} - \Phi_n^{(p)}) \quad (p = s, d) \quad (12a)$$

$$\frac{\partial Z_n^{(p)}}{\partial \eta_v^{(p)}} = -2 \cdot (\psi_v^{(p)+}, \Phi^{(p)} - \Phi_n^{(p)}) \quad (v = 0, 1, 2, \dots, n). \quad (12b)$$

¹⁴⁾ M. Kohler, Ann. Physik 40, 601 (1941).

Setzt man diese Werte in (11) ein und benutzt die aus (6a) folgende Beziehung für das s -Band, so ergibt sich:

$$\begin{aligned} (\Phi_n^{(s)}, \psi_v^{(s)})_s = & -\frac{e \cdot \hbar}{m_s} \cdot G_x \cdot \int \frac{\partial f_0^{(s)}}{\partial E} \cdot K_x^2 \cdot \varphi_v^{(s)} \cdot \bar{\varrho} \cdot d\tau_R \\ & + \frac{\hbar}{m_s} \cdot \frac{1}{T} \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \cdot \int \frac{\partial f_0^{(s)}}{\partial E} (E - \xi) \cdot K_x^2 \cdot \varphi_v^{(s)} \cdot \bar{\varrho} \cdot d\tau_R \\ & - \frac{e \cdot H}{m_s c} \cdot \int \frac{\partial f_0^{(s)}}{\partial E} c_y^{(s)} \cdot K_x^2 \cdot \varphi_v^{(s)} \cdot \bar{\varrho} \cdot d\tau_R \end{aligned} \quad (13a)$$

und:

$$\begin{aligned} (\Phi_n^{(s)}, \psi_v^{(s)+})_s = & -\frac{e \cdot \hbar}{m_s} \cdot G_y \cdot \int \frac{\partial f_0^{(s)}}{\partial E} \cdot K_y^2 \cdot \varphi_v^{(s)} \cdot \bar{\varrho} \cdot d\tau_R \\ & + \frac{\hbar}{m_s} \cdot \frac{1}{T} \cdot \frac{\partial T}{\partial y} \cdot \int \frac{\partial f_0^{(s)}}{\partial E} (E - \xi) \cdot K_y^2 \cdot \varphi_v^{(s)} \cdot \bar{\varrho} \cdot d\tau_R \\ & + \frac{e \cdot H}{m_s c} \cdot \int \frac{\partial f_0^{(s)}}{\partial E} c_x^{(s)} \cdot K_y^2 \cdot \varphi_v^{(s)} \cdot \bar{\varrho} \cdot d\tau_R. \end{aligned} \quad (13b)$$

Von den Funktionensystemen $\varphi_v^{(p)}(E)$ ($p = s, d$), nach denen die Entwicklung der Funktionen $c_x^{(p)}$ und $c_y^{(p)}$ erfolgte, wurde bisher nur die Vollständigkeit vorausgesetzt. Nun werden noch folgende Orthogonalitätsbedingungen eingeführt (verallgemeinerte Orthogonalität!):

$$-\int \frac{\partial f_0^{(p)}}{\partial E} \cdot K_x^2 \cdot \varphi_v^{(p)} \cdot \varphi_\mu^{(p)} \cdot \bar{\varrho} \cdot d\tau_R = b_\nu^{(p)} \cdot \delta_{\nu\mu} \quad (\nu, \mu = 0, 1, 2, \dots), \quad (14)$$

wo $\delta_{\nu\mu}$ das Weierstraßsche Symbol ist, das gleich 1 für $\nu = \mu$ und sonst gleich Null ist. Durch bekannte Orthogonalisierungsverfahren läßt sich aus jedem vollständigen Funktionensystem ein den Bedingungen (14) genügendes orthogonales Funktionensystem durch Linerakombination herstellen.

Außerdem werden folgende Abkürzungen eingeführt:

$$\begin{aligned} \alpha_\nu^{(p)} &= -\frac{e \cdot \hbar}{m_p} \cdot \int \frac{\partial f_0^{(p)}}{\partial E} K_x^2 \cdot \varphi_\nu^{(p)} \cdot \bar{\varrho} \cdot d\tau_R; \\ \beta_\nu^{(p)} &= -\frac{\hbar}{m_p} \cdot \int \frac{\partial f_0^{(p)}}{\partial E} (E - \xi) \cdot K_x^2 \cdot \varphi_\nu^{(p)} \cdot \bar{\varrho} \cdot d\tau_R; \\ \gamma_p &= \frac{e \cdot H}{m_p \cdot c} \quad (\nu = 0, 1, 2, \dots; p = s, d) \end{aligned} \quad (15)$$

Nunmehr kann man die Beziehungen (13a) und (13b) in der Form schreiben:

$$(\Phi_n^{(s)}, \psi_v^{(s)})_s = G_x \cdot \alpha_\nu^{(s)} - \vartheta_x \cdot \beta_\nu^{(s)} + \gamma_s \cdot b_\nu^{(s)} \cdot \eta_\nu^{(s)} \quad (16a)$$

$$(\Phi_n^{(s)}, \psi_v^{(s)+})_s = G_y \cdot \alpha_\nu^{(s)} - \vartheta_y \cdot \beta_\nu^{(s)} - \gamma_s \cdot b_\nu^{(s)} \cdot \xi_\nu^{(s)}, \quad (16b)$$

hierin sind:

$$\vartheta_x = \frac{1}{T} \cdot \frac{\partial T}{\partial x}; \quad \vartheta_y = \frac{1}{T} \cdot \frac{\partial T}{\partial y}. \quad (16c)$$

Die Bestimmungsgleichungen (11) für die unbekannten Entwicklungskoeffizienten $\xi_v^{(s)}$ und $\eta_v^{(s)}$ lauten nunmehr:

$$\sum_{\mu=0}^n A_{v\mu}^{(s)} \xi_{\mu}^{(s)} = G_x \cdot \alpha_v^{(s)} - \partial_x \cdot \beta_v^{(s)} + \gamma_s \cdot b_v^{(s)} \cdot \eta_v^{(s)} \quad (17a)$$

$$\sum_{\mu=0}^n A_{v\mu}^{(s)} \eta_{\mu}^{(s)} = G_y \cdot \alpha_v^{(s)} - \partial_y \cdot \beta_v^{(s)} - \gamma_s \cdot b_v^{(s)} \cdot \xi_v^{(s)}, \quad (17b)$$

wo:

$$A_{v\mu}^{(s)} = (\psi_v^{(s)}, \psi_{\mu}^{(s)})_s = (\psi_v^{(s)+}, \psi_{\mu}^{(s)+}) = (K_x \varphi_v^{(s)}, K_x \varphi_{\mu}^{(s)})_s. \quad (18)$$

Die Koeffizienten $A_{v\mu}^{(s)}$ des Gleichungssystems (17a, b) bilden die Koeffizienten einer positiv definiten quadratischen Form, wie man auf Grund der Beziehungen (9b, c) leicht nachweist, daher ist die Determinante $|A_{v\mu}^{(s)}| > 0$.

Zu (17a, b) analoge Gleichungen bestehen für die entsprechenden Größen des d -Bandes.

Aus (17a, b) kann man leicht je eine der Variablenreihe $\xi_v^{(s)}$ bzw. $\eta_v^{(s)}$ eliminieren. Es folgt:

$$\sum_{\mu=0}^n a_{v\mu}^{(s)} \cdot \xi_{\mu}^{(s)} - h_v^{(s)} = 0; \quad \sum_{\mu=0}^n a_{v\mu}^{(s)} \cdot \eta_{\mu}^{(s)} - g_v^{(s)} = 0, \quad (19)$$

wo:

$$h_v^{(s)} = \sum_{\mu=0}^n A_{v\mu}^{(s)} (G_x \cdot \alpha_{\mu}^{(s)} - \partial_x \cdot \beta_{\mu}^{(s)}) + \gamma_s \cdot b_v^{(s)} \cdot (G_y \cdot \alpha_v^{(s)} - \partial_y \cdot \beta_v^{(s)}) \quad (19a)$$

$$g_v^{(s)} = \sum_{\mu=0}^n A_{v\mu}^{(s)} (G_y \cdot \alpha_{\mu}^{(s)} - \partial_y \cdot \beta_{\mu}^{(s)}) - \gamma_s \cdot b_v^{(s)} \cdot (G_x \cdot \alpha_v^{(s)} - \partial_x \cdot \beta_v^{(s)}) \quad (19b)$$

$$a_{v\mu}^{(s)} = \sum_{\kappa=0}^n A_{v\kappa}^{(s)} \cdot A_{\kappa\mu}^{(s)} + \gamma_s^2 \cdot b_v^{(s)+} \cdot \delta_{v\mu}. \quad (19c)$$

Da die Determinante der $A_{v\mu}^{(s)}$ von Null verschieden ist, folgt dasselbe auch für die Determinante der $a_{v\mu}$.

Faßt man die Gleichungen (19) zusammen mit den Gleichungen:

$$\Phi_n^{(s)} = \Phi_{nx}^{(s)} + \Phi_{ny}^{(s)}, \text{ wo: } \Phi_{nx}^{(s)} = \sum_{v=0}^n \xi_v^{(s)} \psi_v^{(s)}; \quad \Phi_{ny}^{(s)} = \sum_{v=0}^n \eta_v^{(s)} \psi_v^{(s)+}, \quad (20)$$

so folgt nach einem bekannten Satz über lineare Gleichungssysteme das Verschwinden der folgenden Determinanten:

$$\begin{vmatrix} a_{00}^{(s)} & a_{01}^{(s)} & a_{02}^{(s)} & \cdots & a_{0n}^{(s)} & h_0^{(s)} \\ a_{10}^{(s)} & a_{11}^{(s)} & a_{12}^{(s)} & \cdots & a_{1n}^{(s)} & h_1^{(s)} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ a_{n0}^{(s)} & a_{n1}^{(s)} & a_{n2}^{(s)} & \cdots & a_{nn}^{(s)} & h_n^{(s)} \end{vmatrix} = 0 \quad \begin{vmatrix} a_{00}^{(s)} & a_{01}^{(s)} & a_{02}^{(s)} & \cdots & a_{0n}^{(s)} & g_0^{(s)} \\ a_{10}^{(s)} & a_{11}^{(s)} & a_{12}^{(s)} & \cdots & a_{1n}^{(s)} & g_1^{(s)} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ a_{n0}^{(s)} & a_{n1}^{(s)} & a_{n2}^{(s)} & \cdots & a_{nn}^{(s)} & g_n^{(s)} \end{vmatrix} = 0. \quad (21a)$$

Daraus folgt:

$$\Phi_{nx}^{(s)} = -\frac{D_h^{(n)}}{D^{(n)}}, \quad \Phi_{ny}^{(s)} = -\frac{D_g^{(n)}}{D^{(n)}}, \quad (21b)$$

wo $D^{(n)}$ die $(n+1)$ -reihige Determinante der $a_{v\mu}^{(s)}$ ($v, \mu = 0, 1, 2, \dots, n$) und $D_h^{(n)}$, $D_g^{(n)}$ Determinanten sind, die aus $D^{(n)}$ durch Rändern entstehen. Und zwar hat

die erste dieser Determinanten als letzte Spalte: $h_0^{(s)}, h_1^{(s)}, \dots, h_n^{(s)}, 0$ und als letzte Zeile $\psi_0^{(s)}, \psi_1^{(s)}, \psi_2^{(s)}, \dots, \psi_n^{(s)}, 0$. Analoge Bedeutung hat $D_y^{(n)}$, nur sind die $h^{(s)}$ durch $g^{(s)}$ und die $\psi_v^{(s)}$ durch die $\psi_v^{(s)+}$ zu ersetzen.

Bei Transportproblemen ist nun oft eine brauchbare 1. Näherung der Verteilungsfunktion bekannt. Es seien dies die Funktionen ψ_0 bzw. ψ_0^+ . Dann existiert nach Enskog (l. c.) folgende zweckmäßige Reihenentwicklung für die Verteilungsfunktion (21b):

$$\Phi_{nx}^{(s)} = \frac{h_0^{(s)} \cdot \psi_0^{(s)}}{a_{00}^{(s)}} + \frac{\begin{vmatrix} a_{00}^{(s)} h_0^{(s)} \\ a_{10}^{(s)} h_1^{(s)} \end{vmatrix}}{D^{(0)} \cdot L^{(1)}} + \dots \quad (21c)$$

$$\Phi_{ny}^{(s)} = \frac{g_0^{(s)} \cdot \psi_0^{(s)+}}{a_{00}^{(s)}} + \frac{\begin{vmatrix} a_{00}^{(s)} g_0^{(s)} \\ a_{10}^{(s)} g_1^{(s)} \end{vmatrix}}{D^{(0)} \cdot D^{(1)}} + \dots \quad (21d)$$

Nun ist man in der Lage die Stromdichten zu berechnen. Es ist die elektrische Stromdichte n . Näherung für das s -Band:

$$J_{xs}^{(n)} = -\frac{e \cdot \hbar}{m_s} \cdot \int \frac{\partial j_0^{(s)}}{\partial E} \cdot \Phi_{nx}^{(s)} K_x \cdot \bar{\varrho} \cdot d\tau_R; \quad J_{ys}^{(n)} = -\frac{e \cdot \hbar}{m_s} \cdot \int \frac{\partial j_0^{(s)}}{\partial E} \cdot \Phi_{ny}^{(s)} K_y \cdot \bar{\varrho} \cdot d\tau_R$$

und entsprechend für die Wärmestromdichte des s -Bandes:

$$Q_{xs}^{(n)} - \frac{\zeta}{e} \cdot J_{xs}^{(n)} = -\frac{\hbar}{m_s} \cdot \int \frac{\partial j_0^{(s)}}{\partial E} \Phi_{nx}^{(s)} (E - \xi) \cdot K_x \cdot \bar{\varrho} \cdot d\tau_R;$$

$$Q_{ys}^{(n)} - \frac{\zeta}{e} \cdot J_{ys}^{(n)} = -\frac{\hbar}{m_s} \cdot \int \frac{\partial j_0^{(s)}}{\partial E} \Phi_{ny}^{(s)} (E - \xi) \cdot K_y \cdot \bar{\varrho} \cdot d\tau_R.$$

Durch Einsetzen der Ausdrücke (21c) und (21d) folgt:

$$J_{xs}^{(n)} = \frac{h_0^{(s)}}{a_{00}^{(s)}} \cdot \alpha_0^{(s)} + \frac{\begin{vmatrix} a_{00}^{(s)} h_0^{(s)} \\ a_{10}^{(s)} h_1^{(s)} \end{vmatrix}}{D^{(0)} \cdot D^{(1)}} + \dots \quad (22a)$$

$$J_{ys}^{(n)} = \frac{g_0^{(s)}}{a_{00}^{(s)}} \cdot \alpha_0^{(s)} + \frac{\begin{vmatrix} a_{00}^{(s)} g_0^{(s)} \\ a_{10}^{(s)} g_1^{(s)} \end{vmatrix}}{D^{(0)} \cdot D^{(1)}} + \dots \quad (22b)$$

und:

$$Q_{xs}^{(n)} - \frac{\zeta}{e} \cdot J_{xs}^{(n)} = \frac{h_0^{(s)}}{a_{00}^{(s)}} \cdot \beta_0^{(s)} + \frac{\begin{vmatrix} a_{00}^{(s)} h_0^{(s)} \\ a_{10}^{(s)} h_1^{(s)} \end{vmatrix}}{D^{(0)} \cdot D^{(1)}} + \dots \quad (22c)$$

$$Q_{ys}^{(n)} - \frac{\zeta}{e} \cdot J_{ys}^{(n)} = \frac{g_0^{(s)}}{a_{00}^{(s)}} \cdot \beta_0^{(s)} + \frac{\begin{vmatrix} a_{00}^{(s)} g_0^{(s)} \\ a_{10}^{(s)} g_1^{(s)} \end{vmatrix}}{D^{(0)} \cdot D^{(1)}} + \dots \quad (22d)$$

In vollkommen analoger Weise lassen sich die Formeln für das d -Band entwickeln. Die Größen $\alpha_v^{(s)}$ und $\beta_v^{(s)}$ sind durch (15) gegeben.

Die Formeln für das d -Band unterscheiden sich nur durch das Vorzeichen des zu γ_p proportionalen Gliedes in den (19a, b) entsprechenden Formeln für $h_v^{(d)}$ und $g_v^{(d)}$, sonst können formal alle Formeln übernommen werden.

§ 2. Auswertung gewisser Integrale

Die Integrale $\alpha_v^{(s)}$, $\beta_v^{(s)}$ und $\alpha_v^{(d)}$, $\beta_v^{(d)}$ sind unabhängig vom Wechselwirkungsmechanismus der Elektronen mit dem Gitter (d. h. sind unabhängig von den Operatoren $\Omega^{(s)}$ bzw. $\Omega^{(d)}$) und können daher allgemein ausgewertet werden. Alle Integrale über die Fermi-Funktion werden bis auf Größen 2. Ordnung in dem Entartungsparameter $\chi_s = k \cdot T/\zeta$ bestimmt. Die Auswertung erfolgt nach der bekannten Sommerfeldschen Formel:

$$-\int F(E) \cdot \frac{\partial f_0}{\partial E} dE = F(\zeta) + \frac{\pi^2}{6} \cdot k^2 \cdot T^2 \cdot F''(\zeta), \quad (23)$$

wo k wie bisher die Boltzmann-Konstante ist.

Als vollständiges Funktionensystem, das den Betrachtungen des vorigen Paragraphen zugrunde lag, werden die Potenzen von E genommen. Es sei also:

$$\varphi_0^{(s, d)} = 1. \quad (24a)$$

Das im Sinne von Formel (14) orthogonale Polynom $\varphi_1^{(s)}(E)$ (für das s -Band) erhält man durch Linearkombination:

$$\varphi_1^{(s)} = A_s + B_s(E - \zeta),$$

wobei das Verhältnis der beiden Koeffizienten A_s und B_s aus der Orthogonalitätsbedingung zu $\varphi_0^{(s)}$ zu bestimmen ist. Es folgt:

$$A_s/\zeta \cdot B_s = -\frac{\pi^2}{2} \cdot \chi_s^2.$$

Somit, da ein konstanter Faktor willkürlich bleibt:

$$\varphi_1^{(s)} = E - \zeta - \frac{\pi^2}{2} \cdot \zeta \cdot \chi_s^2. \quad (24b)$$

Für das d -Band erhält man analog:

$$\varphi_1^{(d)} = E' - \zeta - \frac{\pi^2}{2} (E_0 - \zeta) \chi_d^2 \quad \text{wo} \quad \chi_d = kT/E_0 - \zeta. \quad (25)$$

Damit lassen sich nun die Integrale α_v , β_v für $v = 0$ und $v = 1$ in beiden Bändern bestimmen. Man erhält bei Beschränkung auf die niedrigsten Potenzen in χ_s bzw. χ_d :

$$\alpha_0^{(s)} = N_s \cdot e/\hbar; \quad \alpha_v^{(s)} = 0 \quad \text{für} \quad v \geq 1 \quad (26a)$$

$$\beta_0^{(s)} = \frac{\pi^2}{2} \cdot \frac{N_s \zeta}{\hbar} \cdot \chi_s^2; \quad \beta_1^{(s)} = \frac{\pi^2}{3} \cdot \frac{N_s \zeta^2}{\hbar} \cdot \chi_s^2 \quad (26b)$$

$$b_0^{(s)} = N_s \cdot m_s/\hbar^2; \quad b_1^{(s)} = \frac{\pi^2}{3} \cdot \frac{N_s m_s \zeta^2}{\hbar^2} \cdot \chi_s^2. \quad (26c)$$

Analog erhält man für das d -Band:

$$\alpha_0^{(d)} = N_d e / \hbar; \quad \alpha_\nu^{(d)} = 0 \text{ für } \nu \geq 1 \quad (27a)$$

$$\beta_0^{(d)} = \frac{\pi^2}{2} \cdot (E_0 - \zeta) \cdot \frac{N_d}{\hbar} \cdot \chi_d^2; \quad \beta_1^{(d)} = \frac{\pi^2}{3} \cdot \frac{N_d (E_0 - \zeta)^2}{\hbar} \cdot \chi_d^2 \quad (27b)$$

$$b_0^{(d)} = N_d \cdot m_d / \hbar^2; \quad b_1^{(d)} = \frac{\pi^2}{3} \cdot \frac{N_d (E_0 - \zeta)^2}{\hbar^2} \cdot \chi_d^2. \quad (27c)$$

Darin sind N_s und N_d die Anzahl von Elektronen im s - bzw. d -Band je pro cm^3 . An anderer Stelle wurden für das Blochsche Modell mit Restwiderstand die Größen $A_{\nu\mu}^{(s)}$ bestimmt¹⁸⁾. Aus diesen Größen lassen sich nach (19c) auch die $a_{\nu\mu}$ bestimmen. Man erhält:

$$A_{00}^{(s)} = \frac{N_s \cdot m_s}{\hbar^2} \left(\frac{1}{\tau_{\text{th}}^{(s)}} + \frac{1}{\tau_{\text{Rest}}^{(s)}} \right) = \frac{N_s \cdot m_s}{\hbar^2} \cdot \frac{1}{\tau_s} \quad (28a)$$

$$A_{11}^{(s)} = \frac{N_s \cdot m_s \cdot \zeta^2}{\hbar^2} \cdot \frac{\pi^2}{3} \cdot \chi_s^2 \cdot \left[\frac{1}{\tau_{\text{th}}^{(s)}} \left(1 + \frac{6a}{\pi^2} - \frac{1}{2\pi^2} \cdot J_7/J_5 \right) + \frac{1}{\tau_{\text{Rest}}^{(s)}} \right]. \quad (28b)$$

Darin ist $\tau_{\text{Rest}}^{(s)}$ die mittlere Stoßzeit der Elektronen der Energie ζ infolge der statischen Gitterstörungen (die den Restwiderstand erzeugen!), und $\tau_{\text{th}}^{(s)}$ eine mittlere Stoßzeit der Elektronen infolge der thermischen Bewegung. Diese Größe hängt in folgender Weise mit atomaren Größen zusammen:

$$\frac{1}{\tau_{\text{th}}} = \frac{8}{3} \cdot \frac{1}{(2\pi)^3} \cdot Z \cdot \frac{m_s}{\hbar^2} \cdot \frac{1}{N_s} \cdot \left(\frac{k \cdot T}{\hbar \cdot u_0} \right)^5 \cdot J_5 (\Theta/T), \quad (29a)$$

wo Z eine bei Sommerfeld-Bethe¹⁶⁾ gleichbenannte, temperaturunabhängige Größe ist, und u_0 die Schallgeschwindigkeit bedeutet. Außerdem ist:

$$a = 0,5 \cdot \left(\frac{\Theta}{T} \right)^2 \cdot \left(\frac{\bar{K}}{q_0} \right)^2, \quad (29b)$$

wo \bar{K} der Absolutwert des Ausbreitungsvektors für s -Elektronen der Fermischen Grenzenergie ζ ist und q_0 der maximale Absolutwert des Ausbreitungsvektors der thermischen Gitterwellen. Weiter bedeutet:

$$J_n (\Theta/T) = \int_0^{\Theta/T} \frac{z^n \cdot dz}{(e^z - 1) \cdot (1 - e^{-z})}. \quad (29c)$$

§ 3. Näherungsformel für den elektrischen Widerstand im transversalen Magnetfeld

Benutzt man den Ansatz (8) mit $n = 0$, so erhält man aus den Formeln (22a, b) in einfacher Weise die elektrische Leitfähigkeit. Im magnetfeldfreien Fall ergibt sich zunächst unter Benutzung von (19a):

$$\sigma_0 = \frac{\alpha_0^{(s)^2}}{A_{00}^{(s)}} + \frac{\alpha_0^{(d)^2}}{A_{00}^{(d)}}. \quad (30a)$$

¹⁸⁾ M. Kohler, Z. Physik **125**, 679 (1949).

¹⁹⁾ A. Sommerfeld u. H. A. Bethe, Handbuch der Physik Bd. XXIV, 2. Teil, S. 577.

Setzt man für $\alpha_0^{(s)}$, $\alpha_0^{(d)}$ und $A_{00}^{(s)}$ die Werte (26a), (27a) und (28a) ein, so folgt:

$$\sigma_0 = \sigma_s + \sigma_d, \text{ wo } \sigma_s = \frac{N_s \cdot e^2 \cdot \tau_s}{m_s}; \quad \sigma_d = \frac{N_d \cdot e^2 \cdot \tau_d}{m_d} \quad (30b)$$

und:

$$A_{00}^{(d)} = \frac{N_d \cdot m_d}{\hbar^2} \cdot \frac{1}{\tau_d} = \frac{N_d \cdot m_d}{\hbar^2} \left(\frac{1}{\tau_{th}^{(d)}} + \frac{1}{\tau_{Rest}^{(d)}} \right). \quad (30c)$$

Die Größen $\tau_{th}^{(d)}$ und $\tau_{Rest}^{(d)}$ haben die Bedeutung von mittleren Stoßzeiten der Defektelektroden infolge thermischer Bewegung bzw. der statischen Gitterstörungen. Über die Temperaturabhängigkeit von $\tau_{th}^{(d)}$ soll hier keine Annahme gemacht werden.

Es zeigt sich, daß die Mathiessensche Regel von der Additivität von Ideal- und Restwiderstand in Strenge nicht erfüllt ist. Diese Abweichungen von der Mathiessenschen Regel beim Zweibändermodell wurden von Sondheimer und Wilson¹⁷⁾ genauer untersucht. Das Auftreten von solchen Abweichungen sieht man leicht ein. Es ist:

$$\begin{aligned} \varrho_s &= \frac{m_s}{N_s \cdot e^2} \cdot \left(\frac{1}{\tau_{th}^{(s)}} + \frac{1}{\tau_{Rest}^{(s)}} \right) = \varrho_{id}^{(s)} + \varrho_{Rest}^{(s)} \\ \varrho_d &= \frac{m_d}{N_d \cdot e^2} \cdot \left(\frac{1}{\tau_{th}^{(d)}} + \frac{1}{\tau_{Rest}^{(d)}} \right) = \varrho_{id}^{(d)} + \varrho_{Rest}^{(d)}. \end{aligned}$$

Die Additivität der Widerstände wäre erfüllt, wenn $\varrho = \varrho_s + \varrho_d$ wäre, tatsächlich ist aber $\sigma = \sigma_s + \sigma_d$. Im übrigen sei auf die Diskussion dieser Abweichungen von Sondheimer und Wilson hingewiesen. Es ergibt sich, daß

$$\varrho \geq \varrho_{id} + \varrho_{Rest},$$

eine Beziehung, die an anderer Stelle allgemein, d. h. für beliebige Metallmodelle abgeleitet wurde¹⁸⁾. Erfahrungsgemäß sind die Abweichungen von der Mathiessenschen Regel oft beträchtlich. In vielen Fällen kann man jedoch näherungsweise mit der Gültigkeit der Mathiessenschen Regel rechnen.

Nun zum Fall beliebigen Magnetfeldes. Es ist:

$$a_{00}^{(s)} = A_{00}^{(s)} + \gamma_s^2 \cdot b_0^{(s)}; \quad a_{00}^{(d)} = A_{00}^{(d)} + \gamma_d^2 \cdot b_0^{(d)}.$$

Fließt der elektrische Strom in der x -Richtung, so ist die Bedingung $J_z = 0$ zu erfüllen. Mit (19b) erhält man daraus die Beziehung für das elektrische Feld senkrecht zum Strom (Hallfeld!):

$$\frac{G_y}{G_x} = \frac{\frac{b_0^{(s)} \cdot \gamma_s \cdot \alpha_0^{(s)}{}^2}{a_{00}^{(s)}} - \frac{b_0^{(d)} \cdot \gamma_d \cdot \alpha_0^{(d)}{}^2}{a_{00}^{(d)}}}{\frac{A_{00}^{(s)} \cdot \alpha_0^{(s)}{}^2}{a_{00}^{(s)}} - \frac{A_{00}^{(d)} \cdot \alpha_0^{(d)}{}^2}{a_{00}^{(d)}}}. \quad (31)$$

¹⁷⁾ E. H. Sondheimer u. A. H. Wilson, Proc. Roy. Soc. London A **190**, 435 (1947).

¹⁸⁾ M. Kohler, Z. Physik **126**, 495 (1949).

Setzt man diesen Wert von G_y in den aus (22a) folgenden Ausdruck für $J_x^{(n)}$ ein, so erhält man für die Leitfähigkeit σ_H im Magnetfeld:

$$\sigma_H = \frac{\sigma_s}{1+B_s^2} + \frac{\sigma_d}{1+B_d^2} + \frac{\left(\frac{\sigma_s B_s}{1+B_s^2} - \frac{\sigma_d B_d}{1+B_d^2}\right)^2}{\frac{\sigma_s}{1+B_s^2} + \frac{\sigma_d}{1+B_d^2}} \quad (32)$$

wobei:

$$B_s = \frac{b_0^{(s)} \cdot \gamma_s}{A_{00}^{(s)}} = \frac{\tau_s \cdot e \cdot H}{m_s \cdot c}; \quad B_d = \frac{b_0^{(d)} \cdot \gamma_d}{A_{00}^{(d)}} = \frac{\tau_d \cdot e \cdot H}{m_d \cdot c}, \quad (32a)$$

während σ_s und σ_d durch (30b) gegeben sind.

Durch elementare Umformungen und Vereinfachungen erhält man für die relative Widerstandszunahme schließlich den Ausdruck:

$$\frac{A_0}{\varrho_0} = \frac{\sigma_0 - \sigma_H}{\sigma_H} = \frac{\left(\frac{H}{ec}\right)^2 \left(\frac{\sigma_s}{N_s} + \frac{\sigma_d}{N_d}\right)^2 \frac{\sigma_s \sigma_d}{(\sigma_s + \sigma_d)^3}}{1 + \left(\frac{H}{ec}\right)^2 \frac{(N_s - N_d)^2}{N_s^2 \cdot N_d^2} \cdot \frac{\sigma_s^2 \sigma_d^2}{(\sigma_s + \sigma_d)^3}}. \quad (33)$$

Dieselbe Formel für die relative Widerstandsänderung im Magnetfeld erhielten Sondheimer und Wilson (l. c.) als Interpolationsformel. Wie diese Autoren zeigten, ist diese Formel streng richtig im Grenzfall des sehr starken Magnetfeldes und außerdem im Grenzfalle, wo man mit einer universellen Stoßzeit rechnen kann (höhere Temperaturen und tiefste Temperaturen, wo Restwiderstand allein vorhanden). Damit ist gezeigt, daß die Annahme einer Stoßzeit der Elektronen bei elektrischen Strömungsvorgängen dieselben Resultate liefert wie die 1. Näherung der strengen Theorie.

Im Falle $N_s \neq N_d$ tritt im Grenzfall des sehr starken Magnetfeldes in bekannter Weise Sättigung der relativen Widerstandsänderung auf, während sich im Falle $N_s = N_d$ (reine zweiwertige Metalle z. B.) ergibt:

$$\frac{A_0}{\varrho_0} = \varrho_0^2 \cdot \sigma_s \sigma_d \cdot \left(\frac{H}{N_s \cdot e \cdot c \cdot \varrho_0}\right)^2. \quad (35a)$$

Die relative elektrische Widerstandsänderung im Magnetfeld ist also bei allen Feldstärken proportional zu H^2 . Setzt man in (35):

$$\sigma_s = q/\varrho_0 \text{ und } \sigma_d = 1 - q/\varrho_0, \quad (35b)$$

wo q eine positive Zahl kleiner, höchstens gleich 1 ist, so zeigt es sich, daß die relative Widerstandszunahme nur eine Funktion des Argumentes H/ϱ_0 ist, wenn man q als unabhängig von der Temperatur und unabhängig vom Reinheitsgrad betrachten kann. Eine genauere Betrachtung zeigt, daß die Unabhängigkeit der Größe q vom Reinheitsgrad (dem Restwiderstand) gerade dann erfüllt ist, wenn die Mathiessensche Regel streng gültig ist, also sicher nicht allgemein. Außerdem wird im allgemeinen q auch etwas temperaturabhängig sein, denn es ist nicht allgemein zu beweisen, daß bei allen Temperaturen der Leitfähigkeitsanteil der s -Elektronen an der Gesamtleitfähigkeit stets derselbe bleibt. Dies wäre nur dann der Fall, wenn die Leitfähigkeitsanteile der beiden Bänder genau dieselbe Tem-

peraturabhängigkeit besäßen. Es zeigt sich also am vorliegenden Modell der Näherungscharakter der Beziehung (1) und der enge Zusammenhang der Abweichungen von dieser Beziehung mit den Abweichungen von der Mathiessenschen Regel.

Der quadratische Anstieg des elektrischen Widerstandes im extrem starken, transversalen Magnetfeld ist an anderer Stelle allgemein für jene Zweibänder-

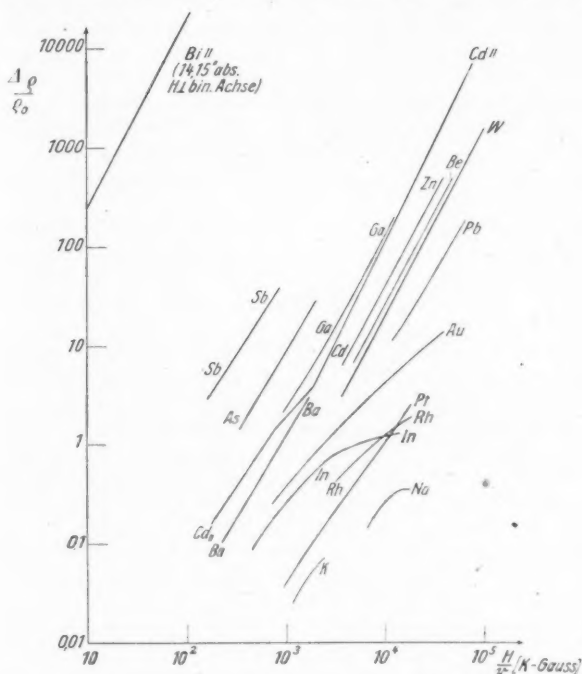


Abb. 1. Reduziertes Diagramm der relativen Widerstandsänderung im transversalen Magnetfeld nach Messungen von Kapitza (Sb, As), Milner (Zn), Justi und Mitarbeiter (Au, Na, K, Cd, Ba, W, In, Pb, Pt, Rh), Schubnikow und de Haas (Bi), de Haas und Blom (Ga). Die benutzten Θ -Werte sind entweder diejenigen von W. Meißner, Handbuch der Exper.-Physik, Band XI, 2. Teil, oder bei Ga nach der Lindemannschen Formel (bei Ga $\Theta = 123^\circ$)

modelle bewiesen worden¹⁹⁾, bei denen die Zahl der Elektronen im einen Band genau so groß ist wie die Zahl der Defektelektronen im anderen Band.

Das Verhalten der Metalle, besonders im starken magnetischen Quersfeld, hat zu einer Klassifikation der Metalle nach Leitfähigkeitstypen geführt. Um zu einem Vergleich der Widerstandsänderung der verschiedenen Metalle untereinander zu kommen, muß man für jedes Metall eine Größe haben, die unabhängig ist vom Reinheitsgrad und der gewählten Temperatur. Als eine solche Größe erweist

¹⁹⁾ M. Kohler, Ann. Physik 5, 99 (1949).

sich die Funktion $F(H/\varrho_0)$ in der Ähnlichkeitsregel (1), die sich empirisch für polykristallines Material gut bewährt. Trägt man also die relative Widerstandsvermehrung $\Delta\varrho/\varrho_0$ als Ordinate und H/ϱ_0 als Abszisse ab, so erhält man für jedes Metall eine repräsentative Kurve. Nun entsprechen gleiche Werte des spez. Widerstandes zweier verschiedener Metalle im allgemeinen nicht korrespondierenden Temperaturen. Um dies zu erreichen, muß man Widerstände gleicher T/Θ -Werte in beiden Metallen vergleichen, am einfachsten für $T = \Theta$ in beiden Metallen. Als Abszisse wählt man in dem zu zeichnenden Diagramm daher am rationellsten den Wert H/r , wo r das Verhältnis des Widerstandes zum Widerstandswert bei der Temperatur Θ bedeutet. Man erhält so das sog. „reduzierte Diagramm der Widerstandsänderung“. In diesem Diagramm sind die verschiedenen Metalle nach der Größe ihrer relativen Widerstandsvermehrung bei der charakteristischen Temperatur Θ geordnet. Um ein möglichst großes Versuchsmaterial in einem solchen Diagramm zur Darstellung zu bringen, ist doppelt logarithmischer Maßstab erforderlich.

Vergleich mit der Erfahrung. Es zeigt sich, daß die Kurven der gutleitenden Metalle im reduzierten Diagramm alle in einem verhältnismäßig schmalen Band liegen, nur die Kurven von Bi, Sb fallen, wie die Abb. 1 (S. 147) zeigt, außerhalb dieses Streifens. Die Metalle As und Ga bilden den Übergang zu den normalen Metallen.

Grob gesprochen hat man 2 Leitfähigkeitstypen, worauf zuerst Justi²¹⁾ hinwies. Zur 1. Gruppe gehören diejenigen Metalle, deren Widerstand im starken Magnetfeld beschleunigt zunimmt und, wie aus der Neigung der Kurven in Abb. 1 hervorgeht, etwa proportional zum Quadrat des Magnetfeldes. Zu diesem 1. Leitfähigkeitstyp gehören folgende Metalle: Bi²²⁾, Sb, As, Ga, alle zweiwertigen Metalle (untersucht sind Be, Cd, Zn, Mg, Ba), dann die Übergangsmetalle W, Pt und wahrscheinlich Mo sowie die vierwertigen metallischen Leiter Pb und Graphit. Zur 2. Gruppe von Metallen, die im starken Magnetfeld verzögerte Zunahme der Widerstandsänderung und im Grenzfall sogar Sättigung zeigen sollen, gehören alle einwertigen Metalle, sowie die dreiwertigen Metalle Al, In und schließlich Rh. Die Abb. 1 enthält nur die Kurven eines Teiles der genannten Metalle. Die fehlenden Kurven findet man bei Justi²³⁾. Die Widerstandsänderung von reinem Bi zeigt in tiefsten Temperaturen hinsichtlich der Feldabhängigkeit der Widerstandsänderung Besonderheiten (stufenförmige Abhängigkeit!), die wahrscheinlich mit der in der vorliegenden Arbeit vernachlässigten Quantisierung der Elektronenbahnen zusammenhängen. In nicht zu tiefen Temperaturen (z. B. in flüssiger Lufttemperatur) ist auch für reines Bi nach Schubnikow und de Haas²⁴⁾ die quadratische Abhängigkeit der Widerstandsänderung im transversalen Magnetfeld für große Werte der relativen Widerstandsänderung annähernd erfüllt.

Die quadratische Widerstandszunahme der Metalle des 1. Leitfähigkeitstyps ist kaum anders zu erklären als durch das Zweibänder-Modell, wo die Anzahl der

²⁰⁾ E. Justi, Leitungsmechanismus und Leitfähigkeit fester Stoffe, Göttingen 1948, S. 62 ff.

²¹⁾ E. Justi, Z. techn. Physik **12**, 315 (1940).

²²⁾ Die Kurve für Bi in Abb. 1 hat nur größenordnungsmäßige Bedeutung aus zwei Gründen: Sie entspricht einer bestimmten kristallographischen Orientierung des Magnetfeldes und einem Kristallstab parallel zur Hauptachse und außerdem genügt Bi nur schlecht der Ähnlichkeitsregel (1).

²³⁾ E. Justi, Leitfähigkeit und Leitungsmechanismus, Göttingen 1948, S. 64.

²⁴⁾ L. Schubnikow u. W. J. de Haas, Comm. Leiden Nr. 210b, 1930.

Elektronen in einen Band gleich der Anzahl der fehlenden Elektronen (Defektelektronen) im anderen Band ist. In Metallen einfacher Kristallstruktur (z. B. den regulär kristallisierenden und denen mit hexagonaler dichtester Kugelpackung) wird das Zweibänder-Modell bei nicht zu hoher Valenzzahl nur für geradzahlige Valenzen in Frage kommen (so für Be, Cd, Zn, Mg, Ba, Pb, Graphit). Anders ist es bei komplizierteren Kristallstrukturen, so bei Bi, As, Sb (rhomboedrisch), wo nach Jones²⁵) bei 5 Valenzelektronen vollständig besetzte Brillouinzone auftreten können (wenn keine Überlappung zweier Brillouinzone stattfindet!), wie es beim speziellen Zweibänder-Modell sein muß, wo die Zahl der Elektronen in einem Band gleich der Anzahl von „Löchern“ im anderen Band ist. Ähnlich wird es bei Ga sein, dessen Kristallstruktur nach Laves²⁶) rhombisch ist, so daß man mit 3 Valenzelektronen schon zu vollbesetzten Brillouinzone kommen kann (darauf wird in einer besonderen Arbeit eingegangen). Für den Leitfähigkeitstyp ist also nicht nur die Valenzzahl, sondern ebenso die Kristallstruktur von hervorragender Bedeutung.

Die kleinste Widerstandsänderung zeigen nach Abb. 1 die einwertigen Metalle, besonders die Alkalien und gewisse Übergangsmetalle. Die Kleinheit der Widerstandsänderung dieser Metalle entspricht der theoretischen Erwartung, da die Widerstandsänderung im wesentlichen ein Bindungseffekt ist.

In diesem Zusammenhang interessant ist das Verhalten der Übergangsmetalle mit nichtabgeschlossenen inneren Elektronenschalen. Abgesehen von den seltenen Erden haben sie alle eine unvollständige innere Schale und im atomaren Zustande entweder ein oder zwei äußere *s*-Elektronen. Es sind die im periodischen System die Elemente 21 bis 28 (Sc—Ni), 39 bis 46 (Y—Pd) dann 57 bis 78 (La—Pt). Auf diese Übergangsmetalle ist das in der vorliegenden Arbeit benutzte Zweibänder-Modell zugeschnitten. Im Falle von Pd und Pt ist die Zahl der Löcher im inneren Band genau so groß wie die Zahl von Elektronen im *s*-Band (bei Pd nach Mott etwa 0,5 Elektronen pro Atom). Man erwartet daher, daß diese Metalle zum 1. Leitfähigkeitstyp gehören (beschleunigte Zunahme des Widerstandes mit dem Magnetfeld). Dies wird experimentell im Falle von Pt durch Versuche in He-Temperaturen auch bestätigt²⁷). Leider war die Reinheit der benutzten Pt-Proben nicht groß genug, um bis in das Gebiet quadratischer Abhängigkeit vom Magnetfeld zu kommen. An Pd liegen keine Versuche vor. Im Gebiete kleiner Magnetfelder wird der Leitfähigkeitsvorgang (infolge der großen scheinbaren Masse der Elektronen der inneren Schalen) hauptsächlich von den *s*-Elektronen getragen, so daß diese Metalle sich in diesem Falle näherungsweise wie einwertige Metalle benehmen. Während also Pt im schwachen Magnetfeld sich wie ein Metall des 2. Leitfähigkeitstyps verhält (die Widerstandsänderung ist nach Abb. 1 vergleichbar mit derjenigen der Alkalien!), benimmt es sich im starken Magnetfeld wie ein Metall vom 1. Leitfähigkeitstyp.

Wolfram gehört mit seiner geradzahligen Valenz zum 1. Leitfähigkeitstyp, während Rh mit einer Anzahl von *s*-Elektronen, die wesentlich kleiner ist als die Zahl der inneren Elektronen, zum 2. Leitfähigkeitstyp zu rechnen ist.

Die in Formel (35a) zum Ausdruck kommende Proportionalität der Widerstandsänderung zum Quadrat des Magnetfeldes für alle Feldstärken stimmt in

²⁵) H. Jones, Proc. Roy. Soc. London A 155, 653 (1936).

²⁶) F. Laves, Z. Kristallogr. 84, 256 (1933).

²⁷) R. Schulze, Physik. Z. 42, 297 (1941).

keinem Falle mit der Wirklichkeit streng überein. Der Grund für diese Unstimmigkeit dürfte in der zu speziellen Annahme für die Eigenwertverteilung in den beiden Bändern zu suchen sein.

§ 4. Näherungsformel für den thermischen Widerstand im transversalen Magnetfeld

Bei dem reinen Wärmeleitungsvorgang verschwindet der elektrische Strom. Als einfachster Ansatz für die Verteilungsfunktion kommt daher die Funktion ψ_1 bzw. ψ_1^+ in Frage, die infolge der Orthogonalitätsforderung (14) der Bedingung verschwindenden elektrischen Stromes entspricht. In den Formeln (21) war die Funktion mit dem Index Null als 1. Näherung bei der Entwicklung angenommen. Im Falle der Wärmeleitungsvorgänge ist der Index Null in diesen Formeln durch den Index 1 zu ersetzen. Dies ist erlaubt, da zur Ableitung der Formeln (21c, d) aus (21a) keine besonderen Voraussetzungen hinsichtlich der Funktion 1. Näherung notwendig sind.

Ersetzt man demgemäß in den Formeln (22c, d) den Index Null des 1. Gliedes der rechten Seite durch den Index 1 und setzt den Wärmestrom in der y -Richtung Null (unter der Annahme verschwindender seitlicher Wärmeableitung!), so folgt:

$$\frac{\partial_y}{\partial_x} = \frac{\frac{b_1^{(s)} \cdot \gamma_s \cdot \beta_1^{(s)2}}{a_{11}^{(s)}} - \frac{b_1^{(d)} \cdot \gamma_d \cdot \beta_1^{(d)2}}{a_{11}^{(d)}}}{\frac{\beta_1^{(s)3} \cdot A_{11}^{(s)}}{a_{11}^{(s)}} + \frac{\beta_1^{(d)3} \cdot A_{11}^{(d)}}{a_{11}^{(d)}}}. \quad (36)$$

Setzt man nun diesen Wert für ∂_y in den Ausdruck (22d) für die x -Komponente des Wärmestromes ein, so erhält man schließlich für die Wärmeleitfähigkeit λ_H im transversalen Magnetfeld H (elektronischer Anteil!):

$$\lambda_H = \frac{\lambda_s}{1 + B_s^{+2}} + \frac{\lambda_d}{1 + B_d^{+2}} + \frac{\left(\frac{\lambda_s \cdot B_s^+}{1 + B_s^{+2}} - \frac{\lambda_d \cdot B_d^+}{1 + B_d^{+2}} \right)^2}{\frac{\lambda_s}{1 + B_s^{+2}} + \frac{\lambda_d}{1 + B_d^{+2}}}, \quad (37)$$

wo:

$$B_s^+ = \frac{\gamma_s \cdot b_1^{(s)}}{A_{11}^{(s)}} = \frac{\tau_w^{(s)} \cdot e \cdot H}{m_s \cdot c}; \quad B_d^+ = \frac{\gamma_d \cdot b_1^{(d)}}{A_{11}^{(d)}} = \frac{\tau_w^{(d)} \cdot e \cdot H}{m_d \cdot c} \quad (37a)$$

und:

$$\lambda_s = \frac{N_s \cdot e^2 \cdot \tau_w^{(s)}}{m_s} \cdot T \cdot L_{So}; \quad \lambda_d = \frac{N_d \cdot e^2 \cdot \tau_w^{(d)}}{m_d} \cdot T \cdot L_{So}. \quad (37b)$$

$$L_{So} = \frac{\pi^2}{3} \cdot \left(\frac{k}{e} \right)^2. \quad (37c)$$

L_{So} ist der Sommerfeldsche Wert der Wiedemann-Franz-Lorenzschen Zahl, die Größen $\tau_w^{(s)}$ und $\tau_w^{(d)}$ haben die Bedeutung von mittleren Stoßzeiten für

den Wärmeleitungsvorgang. Im Falle des Blochschens Modells ist nach (28b):

$$\frac{1}{\tau_w^{(s)}} = \frac{1}{\tau_{th}^{(s)}} \cdot \left(1 + \frac{6a}{\pi^2} - \frac{1}{2\pi^2} \cdot J_7/J_5 \right) + \frac{1}{\tau_{Rest}^{(s)}}. \quad (37c)$$

Die Größen λ_s und λ_d bilden die Anteile des *s*- bzw. *d*-Bandes am magnetfeldfreien Wärmeleitungsvorgang. Ist λ_0 die letztere Wärmeleitfähigkeit, so ist also:

$$\lambda_0 = \lambda_s + \lambda_d. \quad (38)$$

Für den magnetfeldfreien thermischen Widerstand gibt es eine zur Mathiesenschen Regel des elektrischen Widerstandes analoge Regel von der Additivität der Wärmewiderstände. Ist w_{id} der (elektronische) Wärmewiderstand des ideal reinen Metalls und w_R derjenige elektronische Wärmewiderstand, der bei alleiniger Wirkung der statischen Gitterstörungen vorhanden wäre, so ist nach dieser Regel:

$$w_0 = w_{id} + w_R \quad (39)$$

der Wärmewiderstand der betrachteten Metallprobe.

Die genauere Betrachtung lehrt auch hier, analog zum elektrischen Fall, daß das Gesetz (39) im Falle des Zweibänder-Modells nicht streng gültig ist. Doch soll hierauf nicht näher eingegangen werden, da die allgemeine Diskussion der Abweichungen von (39) und damit auch von dem Gesetz der isothermen Geraden von Grüneisen und Goens an anderer Stelle erfolgen soll.

Durch Umformung erhält man aus (37) für die relative Änderung des elektronischen Wärmewiderstandes die Formel:

$$\frac{\lambda_0 - \lambda_H}{\lambda_H} = \frac{\Delta w}{w_0} = \frac{\left(\frac{H}{e \cdot c \cdot T \cdot L_{so.}} \right)^2 \cdot \left(\frac{\lambda_s}{N_s} + \frac{\lambda_d}{N_d} \right)^2 \cdot \frac{\lambda_s \lambda_d}{(\lambda_s + \lambda_d)^2}}{1 + \left(\frac{H}{e \cdot c \cdot T \cdot L_{so.}} \right)^2 \cdot \frac{(N_s - N_d)^2}{N_s^2 \cdot N_d^2}}, \quad (40)$$

wo Δw die Änderung des Wärmewiderstandes im Magnetfeld H und w_0 der magnetfeldfreie elektronische Wärmewiderstand ist.

Dieselbe Formel geben Sondheimer und Wilson (l.c.) als Interpolationsformel an. Sie stimmt exakt im Falle der Existenz einer universellen Stoßzeit (in höheren Temperaturen $T > \Theta$ und sehr tiefen Temperaturen, wo der Einfluß der statischen Gitterstörungen praktisch allein für die Stoßvorgänge der Elektronen von Bedeutung ist) und außerdem im Grenzfall des sehr starken Magnetfeldes. Hier ergibt sich diese Formel als 1. Näherung eines allgemeinen Lösungsverfahrens.

Schreibt man in (40):

$$\lambda_s = \frac{\delta}{w_0}; \quad \lambda_d = \frac{1 - \delta}{w_0}, \quad (41)$$

so erhält man eine Beziehung der Form:

$$\frac{\Delta w}{w_0} = G (H/T \cdot w_0 \cdot L_{so.}). \quad (41a)$$

Kann man die Größe δ , die in die Funktion G eingeht, als unabhängig von der Temperatur T und der Reinheit der Metallproben betrachten, so ist (41a) identisch mit der empirischen Ähnlichkeitsregel (2). Ähnlich wie im elektrischen Falle wird die Größe δ aber nicht streng konstant sein. So führen z. B. die oben erwähnten Abweichungen vom Gesetz der Additivität der Wärmewiderstände zu einer Abhängigkeit der Größe δ vom Reinheitsgrad. Man hat daher allgemein mit Abweichungen von der Ähnlichkeitsregel (2) zu rechnen ähnlich wie im elektrischen Fall. Zum Teil gehen diese Abweichungen parallel mit Abweichungen vom Gesetz der Additivität der Wärmewiderstände (oder auch vom Gesetz der isothermen Geraden).

Aus (40) folgt, daß im allgemeinen Falle mit $N_s \neq N_d$ der Wärmewiderstand analog zum elektrischen Widerstand im starken Magnetfeld Sättigung zeigt. Im Spezialfall $N_s = N_d$ ist die Wärmewiderstandsänderung im ganzen Feldstärkenbereich proportional zu H^2 , analog zum elektrischen Widerstand. Diese Aussage steht im Widerspruch zur experimentellen Erfahrung, wonach auch im Falle zweiwertiger Metalle, wo die Voraussetzung $N_s = N_d$ erfüllt ist, die Widerstandsänderung im Gebiete mäßiger Feldstärken wesentlich langsamer als mit H ansteigt. Diese Unstimmigkeit dürfte, wie schon bei der Diskussion der analogen Schwierigkeiten im elektrischen Fall erwähnt, auf die zu einfachen Annahmen unseres Modells hinsichtlich der Eigenwertverteilung zurückzuführen sein.

Im Grenzfall des sehr starken Magnetfeldes kommt man zu einer Übereinstimmung mit dem Experiment. An anderer Stelle ist gezeigt worden²⁸⁾, daß die elektronische Wärmeleitfähigkeit im Zweibänder-Modell mit $N_s = N_d$ allgemein proportional zu $1/H^2$ im extrem starken transversalen Magnetfeld abnimmt. Im starken Magnetfeld tritt mit zunehmendem Magnetfeld in immer stärkerem Maße die Gitterleitfähigkeit λ_G der Metalle in Erscheinung. Nach den Aussagen der Theorie ist diese Gitterleitfähigkeit der Metalle infolge der starken Wechselwirkung der Gitterwellen mit den Elektronen verhältnismäßig klein in tiefen Temperaturen. Nach Makinson²⁹⁾ sind in hinreichender Näherung die Leitfähigkeiten additiv, d. h. ist λ_e die elektronische Leitfähigkeit und λ_G die Gitterleitfähigkeit, so ist die resultierende Leitfähigkeit λ_r :

$$\lambda_r = \lambda_e + \lambda_G. \quad (42)$$

Nun ist im extrem starken Magnetfeld:

$$\lambda_H^e = \frac{C}{H^2} \quad (42a)$$

und ebenso für die elektrische Leitfähigkeit:

$$\sigma_H = \frac{C'}{H^2}, \quad (42b)$$

wo C und C' bei einer gegebenen Temperatur und Metallprobe Konstanten sind.

²⁸⁾ M. Kohler, Ann. Physik im Druck.

²⁹⁾ R. E. B. Makinson, Proc. Cambridge philos. Soc. **34**, 474 (1938).

Durch Kombination von (42), (42a, b) folgt der lineare Zusammenhang zwischen elektrischer und thermischer Leitfähigkeit:

$$\lambda_H = \frac{C}{C'} \cdot \sigma_H + \lambda_0. \quad (43)$$

Dieser Zusammenhang ist nur richtig für das Zweibänder-Modell mit $N_s = N_d$ und extrem starkem Magnetfeld. Er stimmt gut zu Experimenten an Be³⁰⁾ und W³¹⁾. Trägt man in einem Diagramm als Ordinate die gemessene Wärmeleitfähigkeit λ_H im Magnetfeld H und als Abszisse die gemessene elektrische Leitfähigkeit σ_H ab, so erhält man für verschiedene Werte von

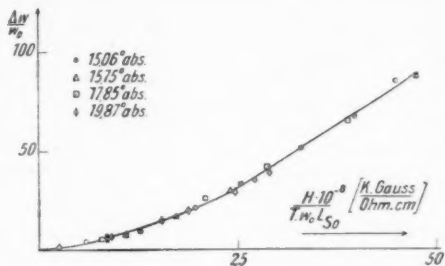


Abb. 2. Die relative Wärmewiderstandsänderung in reinem W bei Temperaturen von 15 bis 20° abs. als Funktion des Argumentes $H/T \cdot w_0 \cdot L_{s0}$, nach Messungen von de Haas und de Nobel

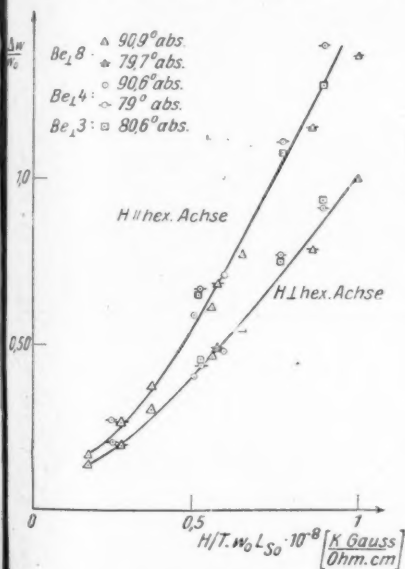


Abb. 3a. Relative Wärmewiderstandszunahme in Be \perp -Kristallen in Abhängigkeit vom Argument $H/T \cdot w_0 \cdot L_{s0}$, nach Messungen von Grüneisen und Erling für verschieden reine Proben und verschiedene Temperaturen

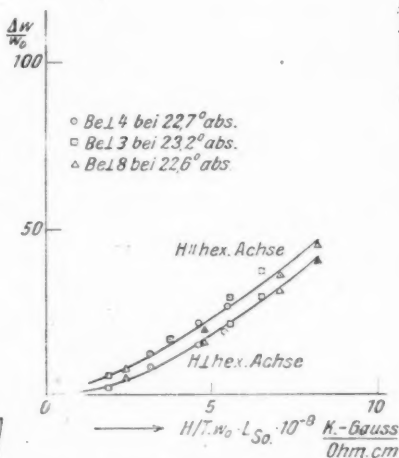


Abb. 3b. Relative Wärmewiderstandszunahme in Be \perp -Kristallen in Abhängigkeit vom Argument $H/T \cdot w_0 \cdot L_{s0}$, nach Messungen von Grüneisen und Erling für verschieden reine Proben bei etwa 23° abs. und zwei Stellungen des Magnetfeldes ($H \parallel z$ und $H \perp z$)

³⁰⁾ E. Grüneisen u. H. D. Erling, Ann. Physik **38**, 399 (1940).

³¹⁾ W. J. de Haas u. J. de Nobel, Physica **5**, 449 (1938).

H eine Gerade, deren Schnittpunkt mit der Ordinatenachse die Gitterleitfähigkeit bei der betrachteten Temperatur liefert. In Übereinstimmung mit der Theorie erhält man für die Gitterleitfähigkeit in tiefen Temperaturen extrem niedrige Werte. Im Falle von Be z. B. beträgt bei etwa 20° abs. die Gitterleitfähigkeit nur Bruchteile eines Prozent der Leitfähigkeit ohne Magnetfeld. Ähnlich ist es bei W.

Nun noch zur experimentellen Prüfung der Ähnlichkeitsregel (41a). In Abb. 2 sind die vorhandenen Meßwerte der relativen Wärmewiderstandszunahme von de Haas und de Nobel³¹⁾ an W im Temperaturbereich von etwa 15° bis 20° abs. im transversalen Magnetfeld bis zu etwa 26000 Gauß eingetragen als Funktion des Argumentes $H/T \cdot w_0 \cdot L_{80}$. Man erkennt, daß die Meßpunkte gut auf einer glatten Kurve liegen, wie es der Beziehung (41a) entspricht.

Die Abb. 3a enthält Messungen von Grüneisen und Erfling (l. c.) an Be-Kristallen verschiedener Reinheit, deren Längsrichtung senkrecht zur hexagonalen Hauptachse liegt, bei verschiedenen Temperaturen (etwa 80° abs. und etwa 90° abs.). Da die Magnetfeldwirkung von der kristallographischen Orientierung des Magnetfeldes abhängt, sind in Abb. 3a die von Grüneisen und Mitarbeiter angegebenen Werte von $\Delta w/w_0$ für 2 verschiedene Orientierungen des Magnetfeldes eingetragen. Dasselbe ist in Abb. 3b der Fall für die Messungen an verschiedenen reinen Proben bei etwa 23° abs. Man sieht, daß auch in diesen Fällen die Meßpunkte innerhalb der Meßgenauigkeit je auf einer glatten Kurve liegen.

Horb/Neckar, Schillerstraße 22.

(Bei der Redaktion eingegangen am 25. Mai 1949.)

I
tisch
tatsa
lich
setzu
men
ding
refle

Z
lung
des
selte
werd
was
durc
entst
erste
Phys
würc
Well
well
begre
Not
Ener
Ener
M
unbe
nahm
Fall
aber
fer

1)
2)

Zur Theorie der Reflexion und Brechung

Von Clemens Schaefer und Conrad v. Fragstein

Max v. Laue zum 70. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht

Der Vorgang der Reflexion und Brechung wird entgegen den üblichen theoretischen Darstellungen nicht für eine unendlich ausgedehnte sondern — wie es tatsächlich den experimentellen Verhältnissen immer entspricht — für eine seitlich begrenzte Welle betrachtet. Dabei ergibt sich der Vorgang der Strahlversetzung als ein allgemeines, nicht auf die Totalreflexion beschränktes Phänomen, das außer bei der Reflexion an durchsichtigen Medien immer auftritt. Allerdings ist die Strahlversetzung im allgemeinen sehr viel kleiner als die bei Totalreflexion in der Nähe des Grenzwinkels.

Zwischen der in allen Lehrbüchern der theoretischen Physik üblichen Darstellung des Vorgangs der Reflexion und Brechung einerseits und den Bedürfnissen des Experimentalphysikers andererseits besteht eine auffällige Diskrepanz, die selten genug hervorgehoben wird. Bei der üblichen theoretischen Behandlung werden Reflexion und Brechung unendlich ausgedehnter Wellen behandelt, was zur Folge hat, daß im ersten Medium ein einheitliches Feld existiert, das durch Überlagerung der einfallenden Welle \mathcal{E}_i und der reflektierten Welle \mathcal{E}_r entsteht, nämlich $\mathcal{E}_i + \mathcal{E}_r$, die miteinander interferieren und an keiner Stelle des ersten Mediums getrennt sind — im Gegensatz zum Bedürfnis des messenden Physikers, der z. B. das Reflexionsvermögen bestimmen will. Seinen Wünschen würde es entsprechen, wenn quer zur Fortpflanzungsrichtung begrenzte Wellen zugrunde gelegt würden, aber solche sind keine Lösungen der Maxwell'schen Gleichungen mehr. Der einzige Fall, in dem man theoretisch eine begrenzte Welle betrachtet hat, ist der der Totalreflexion; hier ist dies eine Notwendigkeit, da man sonst nicht versteht, wieso im zweiten Medium ein Energiestrom längs der Trennungsfläche auftreten kann, obwohl die gesamte Energie der einfallenden Welle sich in der reflektierten Welle wiederfindet.

Man kann eine begrenzte Welle dadurch herstellen, daß man unendlich viele unbegrenzte Wellen verschiedener Richtung überlagert, so daß sie sich mit Ausnahme eines bestimmten Winkelbereiches durch Interferenz zerstören: Auf den Fall der Totalreflexion hat Joh. Picht¹⁾ diese Methode angewendet; sie erfordert aber ziemlich erhebliche Rechnung. Man kann aber auch, wie es zuerst Cl. Schaefer und Ruth Pich²⁾ bei dem gleichen Problem getan haben, direkt seitlich be-

¹⁾ Joh. Picht, Ann. Physik (5) **3**, 433 (1929).

²⁾ Cl. Schaefer u. R. Pich, Ann. Physik (5) **30**, 245 (1937).

grenzte Wellen verwenden, die zwar keine strengen Lösungen der Maxwell'schen Gleichungen mehr sind, wohl aber in beliebiger Näherung.

Noch aus einem anderen Grunde ist die Benutzung seitlich begrenzter Wellen bei der Totalreflexion eine Notwendigkeit. Goos und Hänchen³⁾ haben nämlich, ausgehend von der anschaulichen, aber doch wohl zu primitiven Anschauung, daß bei der Totalreflexion die Welle nicht in der Trennungsfläche selbst, sondern ein Stück hinter ihr reflektiert werde, ein neues Phänomen gefunden, nämlich eine seitliche Versetzung des totalreflektierten Strahles, verglichen mit der Reflexion an einer Silberschicht. Dies Ergebnis folgt in der Tat sofort aus den in der Arbeit von Schaefer und Pich entwickelten Formeln, wie der eine von uns (v. Fragstein) in diesen „Annalen“⁴⁾ kürzlich gezeigt hat. Das Ergebnis kommt einfach durch eine Intensitätsverschiebung in der reflektierten Welle zustande, da auf der einen Seite der begrenzten Welle die Reflexion nicht vollkommen total, auf der anderen Seite aber mehr als total ist. Bereits vorher hatte Artmann⁵⁾ das Goos-Hänchensche Ergebnis nach der anderen Methode abgeleitet. Fragsteins Resultat stimmt auch da, wo es über den experimentellen Befund hinausgeht, vollkommen mit dem von Artmann erhaltenen überein. In den beiden Fällen, in denen der elektrische bzw. der magnetische Vektor parallel oder senkrecht zur Einfallsebene schwingt, führt die Theorie für die Verschiebung D zum Ergebnis:

$$D_{\perp} = \frac{1}{\pi n_1} \cdot \frac{n_2 \cdot \lambda_1}{\sqrt{\sin^2 \varphi_1 - \sin^2 \varphi_g}}$$

$$D_{\parallel} = \left(\frac{n_1}{n_2}\right)^2 \cdot \frac{1}{\pi n_1} \cdot \frac{n_2 \cdot \lambda_1}{\sqrt{\sin^2 \varphi_1 - \sin^2 \varphi_g}}$$

(n_1 und n_2 die Brechungsquotienten der beiden Medien; λ_1 Wellenlänge im ersten Medium; φ_1 Einfallswinkel, φ_g Grenzwinkel).

Goos und Hänchen haben keine Differenz zwischen D_{\perp} und D_{\parallel} d. h. Unabhängigkeit der Strahlversetzung von der Polarisationsrichtung gefunden; worauf diese Diskrepanz zurückzuführen ist, ist zur Zeit nicht aufgeklärt.

Die Beschäftigung mit der Goos-Hänchenschen Beobachtung veranlaßte uns, nach der von Schaefer und Pich angegebenen Methode ganz allgemein das Problem der Reflexion und Brechung durchzuführen — mit Ausnahme der bereits in der genannten Arbeit⁴⁾ angegebenen Rechnung für die Totalreflexion; vor allem vermuteten wir von vornherein, daß das Phänomen der „Strahlversetzung“ nicht auf die Totalreflexion beschränkt sei, sondern zum mindesten bei der Metallreflexion auftreten müßte — im Gegensatz zu Goos und Hänchen, die ja die Versetzung des totalreflektierten Strahles gegen einen an Silber reflektierten Strahl bestimmten; wir glaubten sogar eine Zeitlang, daß die oben erwähnte Diskrepanz zwischen der Theorie und dem Goos-Hänchenschen Befund sich durch eine Versetzung des an Silber reflektierten Strahls erklären könnte. Dies ist freilich nicht der Fall, wohl aber ergibt sich ganz allgemein eine Strahlversetzung des an absorbierenden Substanzen reflektierten Strahles, die auch von der Polarisationsrichtung abhängig ist; aber sie ist zu klein,

³⁾ F. Goos u. H. Hänchen, Ann. Physik (6) 1, 333 (1947).

⁴⁾ C. v. Fragstein, Ann. Physik (6) 4, 271 (1949).

⁵⁾ K. Artmann, Ann. Physik (6) 2, 87 (1948).

⁶⁾ Die übrigen sowohl Goos und Hänchen, wie auch Artmann offenbar unbekannt geblieben ist.

um die genannte Abweichung zu erklären. Bei Reflexion an durchsichtigen Substanzen ergibt sich keine Strahlversetzung.

Indem wir uns eine genauere Darlegung vorbehalten, beschränken wir uns im Folgenden auf die Mitteilung der Resultate, indem wir uns auf die Ergebnisse der Schaefer-Pichsche Arbeit stützen. Aus ihr geht hervor, daß man für den Fall, daß der elektrische Vektor senkrecht zur Einfallsebene (xz -Ebene) liegt, für die einfallende, reflektierte und gebrochene Welle folgende Näherungslösungen der Maxwell'schen Gleichungen anzusetzen hat:

$$\mathfrak{E}_y^e = E_0 \cdot A(\beta_e) e^{i\theta_e}$$

$$\mathfrak{H}_x^e = \sqrt{\varepsilon_1} \cdot \mathfrak{E}_y^e \cos \varphi_1 - i \sin \varphi_1 \sqrt{\varepsilon_1} \cdot \alpha_1 E_0 \cdot \frac{dA}{d\beta_e} \cdot e^{i\theta_e} \quad (1)$$

$$\mathfrak{H}_z^e = \sqrt{\varepsilon_1} \cdot \mathfrak{E}_y^e \sin \varphi_1 + i \cos \varphi_1 \sqrt{\varepsilon_1} \cdot \alpha_1 E_0 \cdot \frac{dA}{d\beta_e} \cdot e^{i\theta_e}$$

$$\mathfrak{E}_y^r = R_0 \cdot A(\beta_r) e^{i\theta_r} - i r_0 \cdot \alpha_1 \cdot \frac{dA}{d\beta_r} \cdot e^{i\theta_r}$$

$$\mathfrak{H}_x^r = \sqrt{\varepsilon_1} \cdot \mathfrak{E}_y^r \cos \varphi_1' - i \sin \varphi_1' \sqrt{\varepsilon_1} \cdot \alpha_1' R_0 \cdot \frac{dA}{d\beta_r} \cdot e^{i\theta_r} \quad (2)$$

$$\mathfrak{H}_z^r = \sqrt{\varepsilon_1} \cdot \mathfrak{E}_y^r \sin \varphi_1' + i \cos \varphi_1' \sqrt{\varepsilon_1} \cdot \alpha_1' R_0 \cdot \frac{dA}{d\beta_r} \cdot e^{i\theta_r}$$

$$\mathfrak{E}_y^g = G_0 \cdot A(\beta_g) e^{i\theta_g} - i g_0 \cdot \alpha_2 \cdot \frac{dA}{d\beta_g} \cdot e^{i\theta_g}$$

$$\mathfrak{H}_x^g = \sqrt{\varepsilon_2} \cos \varphi_2 \mathfrak{E}_y^g - i \sin \varphi_2 \sqrt{\varepsilon_2} \cdot \alpha_2 G_0 \cdot \frac{dA}{d\beta_g} \cdot e^{i\theta_g} \quad (3)$$

$$\mathfrak{H}_z^g = \sqrt{\varepsilon_2} \sin \varphi_2 \mathfrak{E}_y^g + i \cos \varphi_2 \sqrt{\varepsilon_2} \cdot \alpha_2 G_0 \cdot \frac{dA}{d\beta_g} \cdot e^{i\theta_g}$$

Dabei bedeuten die θ , ξ , ζ , β folgende Abkürzungen:

$$\theta_e = \frac{2\pi}{\lambda_1} \left(\frac{c t}{\sqrt{\varepsilon_1}} - \xi_e \right); \quad \xi_e = x \sin \varphi_1 - z \cos \varphi_1; \quad \zeta_e = x \cos \varphi_1 + z \sin \varphi_1; \quad \beta_e = \frac{2\pi}{\lambda_1} \zeta_e \alpha_1$$

$$\theta_r = \frac{2\pi}{\lambda_1'} \left(\frac{c t}{\sqrt{\varepsilon_1}} - \xi_r \right); \quad \xi_r = x \sin \varphi_1' - z \cos \varphi_1'; \quad \zeta_r = x \cos \varphi_1' + z \sin \varphi_1'; \quad \beta_r = \frac{2\pi}{\lambda_1'} \zeta_r \alpha_1' \quad (4)$$

$$\theta_g = \frac{2\pi}{\lambda_2} \left(\frac{c t}{\sqrt{\varepsilon_2}} - \xi_g \right); \quad \xi_g = x \sin \varphi_2 - z \cos \varphi_2; \quad \zeta_g = x \cos \varphi_2 + z \sin \varphi_2; \quad \beta_g = \frac{2\pi}{\lambda_2} \zeta_g \alpha_2$$

φ_1 ist der Einfallswinkel, φ_1' der Reflexionswinkel, φ_2 der Brechungswinkel; $\alpha_1, \alpha_1', \alpha_2$ sind Konstanten, die sehr klein gegen 1 sind. Der Amplitudenfaktor A ist in allen drei Wellen Funktion von ζ , der Querdimension der Wellen; aus Bequemlichkeitsgründen bei der Rechnung wird er als Funktion der mit ζ proportionalen Größe β betrachtet:

$$A = A \left(\frac{2\pi}{\lambda} \cdot \alpha \zeta \right).$$

xz ist die Einfallsebene, xy die Grenzfläche zwischen den beiden Medien. Um von einer seitlichen Begrenzung der Welle sprechen zu können, sei die Funktion A etwa folgendermaßen gewählt: Es sei $\zeta_a > \zeta_i > 0$ und $\zeta_i \gg \zeta_a - \zeta_i \gg \lambda$; dann habe für $|\zeta| < \zeta_i$ die Amplitude einen konstanten Wert $A_0 \neq 0$; für $|\zeta| > \zeta_a$ hingegen sei $A = 0$, und für $\zeta_a > |\zeta| > \zeta_i$ gehe A vom Werte A_0 allmählich in Null über; diese Begrenzung verläuft symmetrisch zur Ebene $\zeta = 0$; der Abfall von A gegen Null muß so geschehen, daß

$$\left| \frac{d^2 A}{d\beta^2} \right| \lesssim \left| \frac{dA}{d\beta} \right| \lesssim |A|$$

ist, d. h. daß auf einer Strecke λ die räumliche Änderung der Amplitude klein gegen die Amplitude selbst sein muß, wegen der genaueren Begründung dieser Behauptung vergleiche man die zitierte Arbeit von Schaefer und Pich.

Aus den Grenzbedingungen für $z = 0$ folgt zunächst die Gültigkeit des Reflexions- und Brechungs-Gesetzes

$$\varphi'_1 = \varphi_1; \quad \frac{\sin \varphi_1}{\sin \varphi_2} = \sqrt{\frac{\epsilon_2}{\epsilon_1}} = n,$$

ferner folgen für R_0 und G_0 die bekannten Fresnelschen Formeln:

$$R_0 = \frac{\cos \varphi_1 - n \cos \varphi_2}{\cos \varphi_1 + n \cos \varphi_2} \cdot E_0; \quad G_0 = \frac{2 \cos \varphi_1}{\cos \varphi_1 + n \cos \varphi_2} \cdot E_0, \quad (5a)$$

während die Größen r_0 und g_0 , die die Korrekturen der Fresnelschen Formeln im Gebiete variabler Amplituden angeben, die Werte haben:

$$r_0 = R_0 \cdot 2 \operatorname{tg} \varphi_2; \quad g_0 = -R_0 \cdot 2 \operatorname{tg} \varphi_1. \quad (5b)$$

Damit ist im Grunde schon alles erledigt. Für durchsichtige Medien ist in (5a) und (5b) alles reell, und man sieht durch eine Betrachtung, wie sie v. Fragsstein l. c. ausgeführt hat, daß in diesem Falle keine Seitenversetzung des reflektierten Strahles erfolgt.

Den Fall der Totalreflexion schließen wir hier aus, da er ausführlich in der Arbeit von Schaefer und Pich diskutiert ist.

Der Fall der Metallreflexion geht einfach aus den bisherigen Gleichungen hervor, indem man n und φ_2 komplex nimmt. Die Rechnung ist, wie immer bei der Metalloptik, etwas mühsam; wir geben nur das Resultat an.

$$D_{\mathcal{E}\perp} = \frac{\lambda_1}{\pi} \cdot \frac{b \sin \varphi_1}{(a^2 + b^2)^{3/4}}, \quad (6a)$$

$$D_{\mathcal{H}\perp} = \frac{\lambda_1}{\pi} \cdot \sin \varphi_1 \cdot \operatorname{Im} \left(\frac{1}{n \cos \varphi_2} \cdot \frac{\cos^2 \varphi_1 - n^2 \cos^2 \varphi_2}{n^2 \cos^2 \varphi_1 - \cos^2 \varphi_2} \right), \quad (6b)$$

Hierbei bedeuten φ_1 den Einfallswinkel, φ_2 den (komplexen) Brechungswinkel, $n = n_0(1 - i\kappa_0)$ ist der komplexe Brechungsquotient, wobei insbesondere folgende Beziehung gilt: $n \cos \varphi_2 = a - ib$, aus der sich die Abkürzungen a und b herleiten. Diese Abkürzungen sind die gleichen, die z. B. in dem Handbuch-

artikel von Koenig (Handbuch von Geiger-Scheel, Band XX, S. 242) bei der Darstellung der Metallreflexion gebraucht werden:

$$a^2 = \frac{1}{2} \sqrt{[n_0^2 (1 - x_0^2) - \sin^2 \varphi_1]^2 + 4 n_0^4 x_0^2} + n_0^2 (1 - x_0^2) - \sin^2 \varphi_1$$

$$b^2 = \frac{1}{2} \sqrt{[n_0^2 (1 - x_0^2) - \sin^2 \varphi_1]^2 + 4 n_0^4 x_0^2} - n_0^2 (1 - x_0^2) + \sin^2 \varphi_1$$

$$a b = n_0^2 x_0.$$

$\text{Im} \left(\frac{1}{n \cos \varphi_2} \cdot \frac{\cos^2 \varphi_1 - n^2 \cos^2 \varphi_2}{n^2 \cos^2 \varphi_1 - \cos^2 \varphi_2} \right)$ bedeutet den Imaginärteil des Ausdrucks, der wegen seiner Umständlichkeit nicht explizit angeführt wird.

Es besteht also bei der Metallreflexion in gleicher Weise wie bei der Totalreflexion eine Polarisationsabhängigkeit der Strahlversetzung. Der Absolutbetrag der Verschiebung ist alle dings so gering, daß er sich wohl dem experimentellen Nachweis entziehen dürfte. Rechnet man die Strahlversetzung für D_{\perp} für die Reflexion an Silber ($n_0 = 0,18$, $\kappa_0 \cong 20$, $\lambda_1 = 589 \text{ m}\mu$) aus, dann ergibt sich ein Wert von $\sim \frac{1}{2} \text{ m}\mu$. Die Strahlversetzung ist also mehr als 1000mal kleiner als die von Goos und Hänchen bei Totalreflexion in der Nähe des Grenzwinkels gefundene.

Die Allgemeinheit der Erscheinung der Strahlversetzung bei der Reflexion an allen Medien außer den isolierenden macht es zweifelhaft, ob man tatsächlich die Strahlversetzung als Beweis für die Existenz eines Energiestromes im zweiten Medium bei der Totalreflexion ansehen darf. Jedenfalls wäre eine erneute Diskussion über diesen Gegenstand wohl wünschenswert.

Köln, II. Physikalisches Institut der Universität.

(Bei der Redaktion eingegangen am 5. Mai 1949.)

Einige einfache Überlegungen zur Rückdiffusion schneller Elektronen

Von W. Bothe

(Mit 4 Abbildungen)

Max v. Laue zum 70. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht

In Ziff. 2 wird die Rückdiffusion schneller Elektronen aus einer dicken Wand als Albedoproblem behandelt. Die Methode bewährt sich für den energieärmeren Teil der rückdiffundierten Elektronen. In Ziff. 3 wird strenge Diffusionstheorie getrieben, um wenigstens einen Teil des Rückdiffusionsvorganges genauer zu erfassen. Das Maximum der Energieverteilungskurven kommt gut heraus. In Ziff. 4 wird der Einfluß der Einzelstreuung auf die Rückdiffusion kurz diskutiert.

1. Einleitung

In einer vor 20 Jahren entstandenen Arbeit¹⁾, bei der der Verfasser sich fruchtbarer Diskussionen mit Herrn v. Laue erfreuen durfte, wurde erstmalig der Versuch gemacht, die verwinkelten Verhältnisse beim Durchgang schneller Elektronen durch planparallele Materieschichten nach diffusionstheoretischen Gesichtspunkten zu behandeln. Diesem Problem verwandt ist das der Rückdiffusion schneller Elektronen aus einer ebenen dicken Wand. Eine strenge Behandlung dieses Problems wäre mathematisch fast hoffnungslos kompliziert. Im folgenden soll von zwei verschiedenen Seiten her versucht werden, zu Näherungslösungen zu gelangen. Jede dieser beiden Behandlungsweisen gibt für sich Rechenschaft von gewissen charakteristischen Zügen der Erscheinung. Schließlich wird noch gezeigt, daß auch die Einzelstreuung eine gewisse Rolle bei der Rückdiffusion spielt.

Die wichtigsten experimentellen Tatsachen sind kurz folgende. Die rückdiffundierten Elektronen sind energieärmer als die primären. Ihre Energieverteilungskurve²⁾ (Abb. 1) hat ein Maximum, dessen relative Lage stark vom Material der Wand, aber wenig von der Primärenergie abhängt. Im Gebiet kleiner Sekundärenergien ist dagegen die Materialabhängigkeit gering. Der gesamte Bruchteil rückdiffundierender Elektronen, der „Rückdiffusionskoeffizient“, nimmt mit der

¹⁾ W. Bothe, Z. f. Physik 54, 161 (1929).

²⁾ W. Bothe, Z. Naturforsch., Walter-Gerlach-Heft (im Erscheinen). — Die Kurven wurden gemessen für fast senkrecht einfallende und schräg austretende Elektronen. Wenn man annimmt, daß die Energieverteilung nicht stark von der Austrittsrichtung abhängt, und daß der Rückdiffusionskoeffizient für Blei 0,7 ist, hat in Abb. 1 der Ordinatenmaßstab absolute Gültigkeit für die allseitig austretenden Elektronen. Die gestrichelten Kurventeile sind experimentell schlecht gesichert.

Ordnungszahl zu und erreicht z. B. für senkrecht einfallende Elektronen von einigen 10 keV beim Gold den Wert 0,5. Bei diffusum Einfall ist er etwas größer, und mit zunehmender Energie geht er durch ein sehr flaches Maximum bei etwa 700 keV³⁾.

2. Rückdiffusion als Albedo-Problem

Es handelt sich um ein Problem der Streuung mit gleichzeitiger Energieabnahme. Ähnliche Probleme treten auch in der Neutronenphysik auf (z. B. Streuung und Bremsung von Neutronen in Paraffin). Hier hat P. Jensen⁴⁾ einen Kunstgriff angegeben, um zu angenäherten Lösungen zu gelangen: man ersetzt den Vorgang der Energieabnahme durch einen Absorptionsvorgang, der durch einen bestimmten „Absorptionsquerschnitt“ der Atome des Mittels, oder durch eine „mittlere Absorptionsweglänge λ_a “ neben der „mittleren Streuweglänge λ_s “ charakterisiert wird. Ein Teilchen wird als „absorbiert“ betrachtet, wenn seine Energie von dem Anfangswert V_0 auf einen bestimmten Wert V abgesunken ist. Die Bahnstrecke, auf der dies geschieht, spielt die Rolle der Absorptionsweglänge $\lambda_a(V_0, V)$. Die Theorie der Streuung mit Absorption ist nun weitgehend entwickelt, insbesondere läßt sich die Albedo berechnen, d. h. der Bruchteil der auf ein eben begrenztes Mittel auftreffenden Teilchen, der aus dieser Ebene wieder austritt. Bei der erwähnten Übertragung solcher Rechnungen auf unseren Fall der Rückdiffusion bedeutet diese Albedo den Bruchteil der auffallenden Elektronen, der mit einer Energie zwischen V und V_0 wieder austritt; wir nennen dies die „partielle Albedo“ $= \beta(V_0, k)$ mit der Abkürzung $V/V_0 = k$. Die „totale Albedo“ oder der Rückdiffusionskoeffizient ist $\beta(V_0, 0) \equiv \beta_0(V_0)$. Die Energieverteilung der rückdiffundierten Elektronen oder die „differentiale Albedo“ ist durch $|d\beta/dk| dk = \beta' dk$ gegeben.

Die Weglängen λ_a für Absorption und λ_s für Streuung sind hiernach folgendermaßen definiert. Ist $R(V)$ die „mittlere wahre Reichweite“, d. h. die mittlere gesamte Bahnlänge von Elektronen der Energie V , so ist zu setzen

$$\lambda_a = R(V_0) - R(V) \equiv R_0 - R. \quad (1)$$

Die Streuung der Bahnlängen, die recht erheblich ist, kann außer Betracht bleiben, sie macht die Analogie mit einem wirklichen Absorptionsvorgang, bei dem die einzelnen Absorptionsweglängen exponentielle Verteilung haben, nur noch vollkommener. Für λ_s darf natürlich nicht die eigentliche Streuweglänge, die λ_0 genannt werden möge, eingesetzt werden, weil die Richtungsverteilung bei der

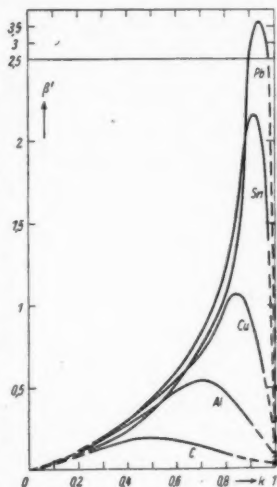


Abb. 1. Gemessene Energieverteilung allseitig rückdiffundierter Elektronen von 370 kV Primärenergie. $k = V/V_0$; $\beta' dk$ = Wahrscheinlichkeit des Wiederaustritts mit einer relativen Energie $k \dots k + dk$. \times theoretisch nach Gl. (27)

³⁾ Vgl. Handb. d. Physik XXII, 2, S. 25. 1933.

⁴⁾ P. Jensen u. O. Ritter, Z. Naturforsch. 2a, 381 (1947).

Einzelstreuung sehr stark anisotrop ist (Rutherford-Formel). Vielmehr ist mit der „Transportweglänge“ zu rechnen, die gegeben ist durch $\lambda_s = \lambda_e / (1 - \cos \vartheta)$, wo $\cos \vartheta$ der mittlere \cos des Einzelstreuungswinkels ist. Da ϑ fast nur sehr kleine Werte annehmen kann, wird $\lambda_s = 2 \lambda_e / \vartheta^2$. Dies läßt sich noch auf eine bequemere Form bringen. Nach vielen aufeinanderfolgenden Einzelstreuungen (aber nicht so vielen, daß die Energie merklich abnimmt), ist bekanntlich das mittlere Quadrat der (kleinen) Gesamtablenkungen Θ

$$\overline{\Theta^2} = a(V)s, \quad (2)$$

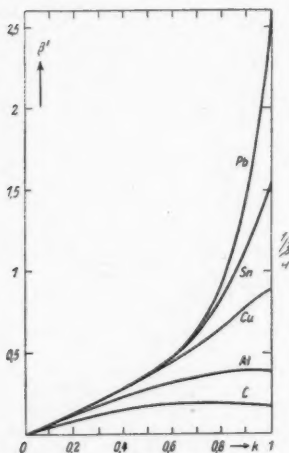


Abb. 2.
Theoretische Energieverteilungen aus
der Albedobetrachtung, Gl. (13)

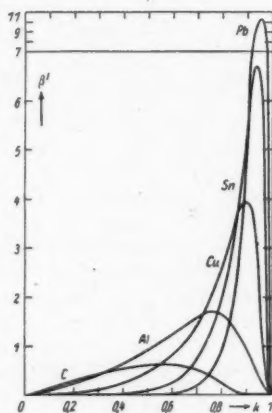


Abb. 3.
Theoretische Energieverteilungen aus
der Diffusionsgleichung, Gl. (21)

wo s die zurückgelegte Bahnstrecke ist und a nur vom Material und der Elektronenenergie abhängt. Die Bahnstrecke s besteht aus s/λ_e eigentlichen Weglängen, also ist auch $\overline{\Theta^2} = (s/\lambda_e) \overline{\vartheta^2}$, also $\overline{\vartheta^2}/\lambda_e = a$ und

$$\lambda_s = 2/a(V). \quad (3)$$

Wegen der allmählichen Energieabnahme ändert sich diese Transportweglänge während des Vorganges der Rückdiffusion. Wir wählen für λ_s , etwas willkürlich, das arithmetische Mittel des Anfangs- und Endwertes, also

$$\lambda_s = \frac{1}{a(V_0)} + \frac{1}{a(V)} \equiv \frac{1}{a_0} + \frac{1}{a}. \quad (4)$$

Die Albedo hängt noch etwas von den Einfallsbedingungen ab, sie ist z. B. bei senkrechtem Einfall etwas kleiner als bei schiefem Einfall oder bei gleichförmiger Richtungsverteilung der einfallenden Teilchen über die Halbkugel. Im folgenden denken wir an senkrechten Einfall. Die Albedo kann dann aus Ähnlichkeitsgründen nur noch eine Funktion des Verhältnisses λ_a/λ_s allein sein. Diese Funktion ist leider bisher nicht explizit berechnet worden. In der Literatur finden

sich nur Näherungsformeln für den Fall $\lambda_a \gg \lambda_s$). Hier liegt aber gerade der umgekehrte Fall vor: λ_a ist von derselben Größenordnung oder sogar $\ll \lambda_s$. Wir benutzen einen früher abgeleiteten⁴⁾, verhältnismäßig einfachen Ausdruck für die Albedo, der streng unter folgender Einfallsbedingung gelten würde: In ein eben begrenztes Mittel mögen von außen Teilchen von zunächst beliebiger Richtungsverteilung eindringen. Dann stellt sich in einiger Tiefe eine von der anfänglichen unabhängige stationäre Richtungsverteilung ein. Hiervon wählen wir den auf die vordere Halbkugel entfallenden Teil als einfallende Richtungsverteilung. Dann stellt der rückwärtige Teil die rückdiffundierten Teilchen dar, und es gilt exakt⁵⁾, Gl. (25)]

$$\beta = \frac{\frac{\lambda}{l} - \log\left(1 + \frac{\lambda}{l}\right)}{-\frac{\lambda}{l} - \log\left(1 - \frac{\lambda}{l}\right)}.$$

Hierin ist

$$\frac{1}{\lambda} \equiv \frac{1}{\lambda_a} + \frac{1}{\lambda_s},$$

während l bestimmt ist durch die Gleichung

$$\frac{l}{2\lambda_s} \log \frac{l + \lambda}{l - \lambda} = 1.$$

l ist die „Diffusionslänge“, die hier nur die Rolle einer sehr nützlichen Rechengröße spielt. Dieser Ausdruck für die Albedo ist unserem Problem sehr angemessen, denn für starke Absorption ($\lambda_a \ll \lambda_s$) ist die zugehörige Richtungsverteilung tatsächlich eng um die Flächennormale konzentriert [a. a. O., Gl. (20)]. Bei schwächerer Absorption wird zwar die Richtungsverteilung der einfallenden Teilchen mehr und mehr diffus, aber gleichzeitig hängt dann auch die Albedo nur noch wenig von der einfallenden Richtungsverteilung ab [vgl. z. B. ⁵⁾ Gl. (66a—c)]. Zur Vereinfachung der Schreibweise setzen wir noch

$$\frac{\lambda_a}{\lambda_s} \equiv A; \quad \frac{\lambda_s}{l} \equiv L, \quad (5)$$

dann wird durch einfache Umrechnung

$$\beta(A) = \frac{\log \coth L - (L - \Im g L)}{\log \coth L + (L - \Im g L)}; \quad (6)$$

$$A = \frac{\Im g L}{L - \Im g L}. \quad (7)$$

Hiernach berechnet man leicht für jeden vorgegebenen L -Wert ein zusammengehöriges Wertepaar A, β . In Abb. 4 ist β als Funktion von A dargestellt, gleichzeitig mit $d\beta/dA$, das man entsprechend berechnet. Hierin ist nach (1), (4) und (5)

$$A = (R_0 - R) \left/ \left(\frac{1}{a_0} + \frac{1}{a} \right) \right. \quad (8)$$

Die gesuchte differentiale Albedo wird damit

$$\beta' = \frac{d\beta}{dA} V_0 \left| \frac{dA}{dV} \right|, \quad (9)$$

die totale Albedo

$$\beta_0 = \beta A - a_0 R_0, \quad (10)$$

⁴⁾ O. Halpern, R. Lueneburg u. O. Clark, Phys. Rev. 53, 173 (1938); vgl. aber auch E. A. Schuchard u. E. A. Uehling, Phys. Rev. 58, 611 (1940), Fußnote 35.

⁵⁾ W. Bothe, Z. Physik 118, 407 (1941).

da R und $1/a$ für $V = 0$ verschwinden.

Für die Zahlenrechnung beschränken wir uns auf mäßige Elektronenenergien, um mit einfachen Ansätzen für die Reichweite R und den Zerstreuungskoeffizienten a auszukommen. Dann wird nämlich ⁷⁾, wenn man die Energie V in keV rechnet, in grober Näherung ⁷⁾

$$a = \left(\frac{400}{V}\right)^2 \frac{Z^2 \varrho}{A} \text{ cm}^{-1}, \quad (11)$$

Z = Ordnungszahl, A = Atomgewicht, ϱ = Dichte. Für die wahre Reichweite R gilt nach zahlreichen Messungen $R = 0,014 V^2/Z$ bei einer Atomkonzentration von $5,4 \cdot 10^{19}/\text{cm}^3$, also allgemein

$$R = 1,25 \cdot 10^{-6} V^2 \frac{A}{Z \varrho} \text{ cm}. \quad (12)$$

Damit wird nach (8), (9) und (10)

$$\left. \begin{aligned} A &= 0,2 Z \frac{1 - k^2}{1 + k^2}; \\ \beta' &= 0,8 Z \frac{k}{(1 + k^2)^2} \frac{d\beta}{dA}; \\ \beta_0 &= \beta_A = 0,2 Z. \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

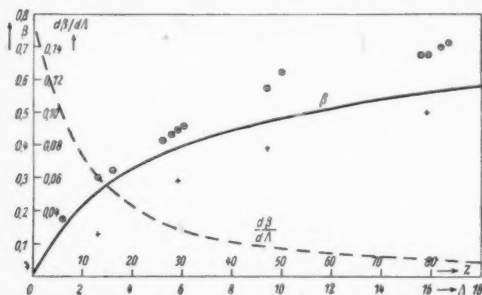


Abb. 4. Partielle Albedo β als Funktion von λ_0/λ_s ; gleichzeitig totale Albedo β_0 (Rückdiffusionskoeffizient) als Funktion der Ordnungszahl. Experimentelle Werte β_0 : + senkrecht einfallende Elektronen von 10 bis 100 keV (Schonland); o diffus einfallende RaE-Elektronen von max. 1170 keV (Kovarík)

man nur in Abb. 4 die Ordnungszahlen im Maßstabe $Z = 5A$ auf der Abszissenachse einzutragen, dann sollte die β -Kurve die Gesamtalbedo darstellen. Experimentelle Werte für senkrecht einfallende Elektronen von einigen 10 keV und für diffus einfallende RaE-Elektronen (inhomogen, bis ~ 1000 keV) sind zum Vergleich eingetragen.

Für einen Vergleich der beobachteten und berechneten Energieverteilungen sind wir auf die experimentellen Kurven Abb. 1 angewiesen; diese gelten für eine relativ hohe Energie, für die unsere Näherung schlecht ist, und außerdem ist der Ordinatenmaßstab etwas unsicher. Immerhin zeigt der Vergleich mit Abb. 3 folgende Übereinstimmungen. Für die Elektronen, die mehr als die Hälfte ihrer Energie verloren haben, wird die Energieverteilung fast quantitativ richtig durch die Theorie wiedergegeben. In diesem Bereich hängt die rückdiffundierte Intensität nur wenig von der Ordnungszahl ab; für die leichtesten Elemente ist sie etwas geringer. Für die Anteile mit höherer Energie nimmt dagegen die Rückdiffusion stark mit Z zu. Die Form der Energieverteilungskurve ist nahezu (in unserer Näherung streng) unabhängig von der Primärenergie. Dasselbe gilt für den Rückdiffusionskoeffizienten (Abb. 4). Der für diesen berechnete Verlauf mit Z ist ebenfalls vernünftig.

⁷⁾ Der Fehler in Gl. (11) infolge ungenauer Berücksichtigung der Abschirmung und Vernachlässigung der Massenveränderlichkeit überschreitet bei Energien unter 100 keV nicht 25%; vgl. H. A. Bethe, Proc. Amer. Phil. Soc. 78, 573 (1938).

Nicht erklärt wird durch die bisherige Betrachtung der beobachtete steile Abfall der Energieverteilungskurven bei Annäherung an die Primärenergie. In diesem Punkte ist offenbar die Albedotheorie durch die gleichzeitige Umdeutung der Streu- und Absorptionsweglänge zu stark belastet. Die Transportweglänge hört auf, die Rolle einer mittleren Streuweglänge zu spielen, sobald sie wesentlich größer als die Absorptionsweglänge ist, d. h. sobald Λ wesentlich < 1 wird: dem entspricht nach (8) gerade der schwach gebremste Anteil der rückdiffundierten Elektronen. Hier muß man zu einer anderen Betrachtungsweise übergehen.

3. Anwendung der einfachen Diffusionsgleichung

Ein Teil der Vorgänge bei der Rückdiffusion läßt sich streng durch Anwendung der gewöhnlichen Diffusionsgleichung behandeln, wobei schon einige wesentliche Züge der Erscheinung hervortreten. Jedes rückdiffundierte Elektron muß irgendwann zum erstenmal umgekehrt sein, d. h. es muß der gesamte Ablenkungswinkel $\Theta \geq \pi/2$ geworden sein. Wir fragen nach der Energieverteilung im Augenblick des Umkehrens.

Die Winkelausbreitung der Elektronen kann als Diffusion auf einer Kugelfläche aufgefaßt werden. Sie folgt daher einer Differentialgleichung von der Form der Wärmeleitungs- und Diffusionsgleichung. Führt man statt der Zeit die zurückgelegte Bahnstrecke s ein, so lautet diese Gleichung^{*)}

$$\Delta f - \frac{2}{a} \frac{\partial f}{\partial s} = 0,$$

wo $f(\Theta, s) d\Omega$ die Wahrscheinlichkeit bedeutet, daß das senkrecht einfallende Elektron nach Zurücklegen der Bahnstrecke s die Bewegungsrichtung Θ in dem Raumwinkelement $d\Omega$ hat. Δ ist der Laplace-Operator auf der Einheitskugel, $2/a$ ist wieder die durch (2) und (3) eingeführte Transportweglänge. Hier kann man leicht berücksichtigen, daß der Zerstreuungskoeffizient a nicht konstant, sondern von s abhängig ist. Man führe als neue unabhängige Variable ein

$$t = \int_0^s a \, ds. \quad (14)$$

Dann wird

$$\Delta f - 2 \frac{\partial f}{\partial t} = 0. \quad (15)$$

Da nur die ersten Umkehrpunkte ins Auge gefaßt werden sollen, haben wir uns vorzustellen, daß ein Elektron aus dem Bündel herausgenommen wird, sobald $\Theta = \pi/2$ wird. Die Randbedingung lautet daher: $f = 0$ für $\Theta = \pi/2$. Die allgemeine Lösung von (15) mit dieser Randbedingung ist

$$f = \sum_{n=1, 3, \dots} C_n P_n(\cos \Theta) e^{-\frac{1}{2} n(n+1)t}, \quad (16)$$

wo die P_n die ungeraden Legendreschen Polynome sind. Die Koeffizienten C_n ergeben sich aus der Anfangsbedingung, die man zweckmäßig schreibt

$$f_{t=0} = \frac{1}{2\pi} \{ \delta(\cos \Theta - 1) - \delta(\cos \Theta + 1) \}.$$

^{*)} Vgl. ¹⁾ Gl. (5). Der dort auftretende Faktor $\cos \Theta$ im zweiten Gliede fällt hier fort, weil ∂s hier das Bahnelement und nicht das Schichtdickenelement ist.

Die zweite δ -Funktion hat nur den Zweck, f von vornherein zu einer ungeraden Funktion in $\cos \Theta$ zu machen. Der Normierungsfaktor $1/2\pi$ ist so gewählt, daß

$$\int_{\Theta < \pi/2} f_0 d\Omega = 1.$$

Damit wird

$$C_n = \frac{1}{2\pi} \frac{2n+1}{2} \{P_n(1) - P_n(-1)\} = \frac{2n+1}{2\pi}. \quad (17)$$

Die Wahrscheinlichkeit, daß das Elektron vor Vollendung der Bahnstrecke s umkehrt, ist offenbar

$$F(t) = 1 - 2\pi \int_0^1 f d \cos \Theta.$$

Die Integration ist leicht auszuführen, da

$$(2n+1) \int_0^1 P_n d \cos \Theta = P_{n-1}(0) - P_{n+1}(0).$$

Das Ergebnis ist, wenn man noch $n \equiv 2m+1$ schreibt,

$$F(t) = 1 - \frac{3}{2} e^{-t} - \sum_{m=1}^{\infty} (-)^m \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (2m-1) (4m+3)}{2^{m+1} (m+1)!} e^{-(2m+1)(m+1)t}. \quad (18)$$

Dies ist nun offenbar auch die Wahrscheinlichkeit, daß das Elektron umkehrt, bevor seine Energie unter den Wert V_1 gesunken ist, wenn in (14) $s = R(V_0) - R(V_1)$ gesetzt wird. Die Wahrscheinlichkeit, daß das Elektron bei seiner ersten Umkehr eine Energie zwischen $k_1 V_0$ und $(k_1 + dk_1) V_0$ hat, ist daher

$$p_1 dk_1 = F'(t_1) \left(\frac{dt}{ds} \right)_1 V_0 \left| \frac{ds}{dV_1} \right| dk_1 = F'(t_1) \cdot a(V_1) \cdot V_0 \left(\frac{dR}{dV} \right)_1 dk_1. \quad (19)$$

Dies ist die gesuchte Energieverteilung. So weit hat die Formel strenge Gültigkeit. Die Reihe F' konvergiert sehr rasch, außer für sehr kleine Werte von t .

Der Übersichtlichkeit halber benutzen wir für a und R wieder die groben Näherungen (11) und (12) und erhalten

$$p_1 = \frac{0,4 Z}{k_1} F' \left(0,4 Z \log \frac{1}{k_1} \right). \quad (20)$$

Für $V_1 \rightarrow 0$ divergiert dieser Ausdruck nur, wenn $Z < 2,5$; dies braucht uns hier nicht weiter zu bekümmern. Im übrigen zeigt $p_1(k_1)$ schon qualitativ das zu verlangende Maximum, das sich mit wachsendem Z zu größeren Energien verschiebt. Um jedoch dem eigentlichen Problem der Rückdiffusion etwas näher zu kommen, machen wir noch die folgende einfache und einigermaßen sinnvolle Annahme: Ein einmal umgekehrtes Teilchen tritt bei ausreichender Energie wieder durch die Grenzfläche aus und verliert dabei nochmals denselben Betrag an Reichweite, den es schon bis zu seiner Umkehr verloren hat. Nach der Reichweitenformel (12) heißt das, wenn V die Energie beim Austritt ist, $V_1^2 - V^2 = V_0^2 - V_1^2$. Wird hiernach $V < 0$, ist also $k_1 < 1/\sqrt{2}$, so bleibt das Elektron stecken. Führt man in (20) $k = V/V_0$ statt $k_1 = V_1/V_0$ ein, so wird die Verteilungsfunktion der differentialen Albedo

$$p dk = p_1 \frac{dV_1}{dV} dk = 0,4 Z \frac{k}{1+k^2} F' \left(0,2 Z \log \frac{2}{1+k^2} \right) dk \equiv \beta'(k) dk. \quad (21)$$

Diese Funktion ist in Abb. 3 für einige Elemente aufgetragen. Die berechneten Maxima liegen bei etwas höheren Energien als nach Abb. 1 bei 370 keV beobachtet wurde, und bei etwas kleineren Energien als P. B. Wagner⁹⁾ mit Elektronen von einigen 10 keV gefunden hat. Die Verhältnisse im energiearmen Teil der rückdiffundierten Elektronen werden jedoch schlecht wiedergegeben; hier leistet die Albedobetrachtung von Ziff. 2 mehr. Allgemein sind die berechneten Maxima zu schmal und hoch (vgl. die Ordinatenmaßstäbe von Abb. 1 und 3).

Man kann aus dieser Betrachtung auch einen Rückdiffusionskoeffizienten β_0 ableiten. Bei der Umkehr muß das Elektron mindestens die Energie $V_1 = V_2/\sqrt{2}$ haben (siehe oben), daher wird $\beta_0 = F(0,2Z \log 2)$. Dieser Ausdruck hat zwar qualitativ wieder den richtigen Gang mit Z , aber die Absolutwerte sind wesentlich zu hoch. Dies ist nicht anders zu erwarten, weil nicht berücksichtigt ist, daß ein Elektron nach der ersten Umkehr aufs neue nach innen gestreut werden und dabei stecken bleiben kann. Durch Berücksichtigung der wiederholten Umkehr ließen sich die Betrachtungen noch erweitern, doch soll hier davon abgesehen werden.

4. Einfluß der Einzelstreuung

Die Anwendung der Diffusionsgl. (15) setzt voraus, daß die Rückdiffusion durch viele kleine Ablenkungen, also durch Vielfachstreuung zustande kommt. Aber das Mitwirken einzelner großer Ablenkungen (Einzelstreuung) ist nicht ganz zu vernachlässigen, besonders in der Nähe der oberen Energiegrenze der rückdiffundierten Elektronen. Hier bewirkt die Einzelstreuung einen endlichen Wert der spektralen Intensität, während die Vielfachstreuung allein den Wert Null liefern würde.

Um dies zu zeigen, können wir uns auf Elektronen beschränken, die nur wenig in die Wand eindringen, so daß die Vielfachstreuung zu vernachlässigen ist. Ein senkrecht auffallendes Elektron möge in der Tiefe $x \dots x + dx$ eine Kern-Einzelstreuung um den Winkel $\Theta > \pi/2$ in den Raumwinkel $d\Omega$ hinein erleiden, so daß es wieder aus der Schicht austritt. Seine Energie (in keV) sei beim Eintritt V_0 , bei der Streuung V_1 , und beim Wiederaustritt V . Wenn wir uns wieder auf mäßige Primärenergien beschränken, ist die Wahrscheinlichkeit eines solchen Streuprozesses nach der Rutherford-Formel

$$p_{x,\Theta} dx d\Omega = N \left(\frac{Ze^2}{2\alpha} \right)^2 \frac{dx d\Omega}{V_1^2 (1 - \cos \Theta)^2}, \quad (22)$$

wo $N = 6 \cdot 10^{23} \rho/A$ die Dichte der streuenden Kerne und $\alpha = 1,6 \cdot 10^{-9}$ der Umrechnungsfaktor von keV in Erg ist. Für die Bremsung der Elektronen benutzen wir wieder die einfache Reichweitenformel $R = b V^2$ mit $b = 1,25 \cdot 10^{-6} A/(Z\rho)$, Gl. (12). Die Reichweitenabnahme ist dann bis zur Streuung $x = b(V_0^2 - V_1^2)$, bis zum Wiederaustritt $x(1 - 1/\cos \Theta) = b(V_0^2 - V^2)$. Daraus folgt

$$V_1^2 = \frac{V_0^2 - V^2 \cos \Theta}{1 - \cos \Theta}; \quad dx = \frac{2b |\cos \Theta|}{1 - \cos \Theta} V dV.$$

Dies in (22) eingesetzt und $V/V_0 = k$ gesetzt, ergibt als Wahrscheinlichkeit, daß

⁹⁾ P. B. Wagner, Phys. Rev. **35**, 98 (1930).

das Elektron unter dem Winkel Θ in dem Energiebereich dk wieder austritt,

$$p_{k,\Theta} dk d\Omega = 2Nb \left(\frac{Ze^2}{2\alpha} \right)^2 \frac{|\cos \Theta|}{(1 - \cos \Theta)^2} \frac{k}{1 - k^2 \cos \Theta} dk d\Omega \quad (23)$$

$$= 7,8 \cdot 10^{-3} Z \frac{|\cos \Theta|}{(1 - \cos \Theta)^2} \frac{k}{1 - k^2 \cos \Theta} dk d\Omega \quad (24)$$

$$\rightarrow 7,8 \cdot 10^{-3} Z \frac{|\cos \Theta|}{(1 - \cos \Theta)^2} dk d\Omega \quad (25)$$

für die Grenze $k = 1$. Die Gesamtwahrscheinlichkeit, daß das Elektron mit der Energie V wieder austritt, die „differentiale Albedo“, erhält man aus (23) durch einfache Integration über $d\Omega$:

$$p_k \equiv \beta'(k) = 4\pi Nb \left(\frac{Ze^2}{2\alpha} \right)^2 \varphi(k) = 0,049 Z \varphi(k); \quad (26)$$

$$\varphi(k) = \frac{k}{1 - k^2} \left(\frac{1}{1 - k^2} \log \frac{2}{1 + k^2} - \frac{1}{2} \right).$$

Für $k = 1$ wird $\varphi(k) = 1/8$, also

$$\beta'(1) = \frac{\pi}{2} Nb \left(\frac{Ze^2}{2\alpha} \right)^2 = 6,1 \cdot 10^{-3} Z. \quad (27)$$

Trägt man die Zahlenwerte nach (25) oder (27) in Abb. 1 ein, so sieht man, daß die Kurven an der Grenze nicht auf Null abfallen können, sondern in beträchtlicher Höhe enden müssen (die eingezeichneten Kreuze stellen die theoretischen Werte für allseitigen Austritt nach Gl. (27) dar). Um aber diese Unstetigkeit beobachten zu können, müßte das Auflösungsvermögen des Spektrometers erheblich größer sein als bei den bisher vorliegenden Messungen.

Auch die Einzelstreuung an den Atomelektronen muß sich auf die Energieverteilung der rückdiffundierten Elektronen auswirken, besonders bei kleinen Ordnungszahlen und im Gebiet größerer Energieverluste, wo die rückdiffundierten nicht mehr von den Sekundärelektronen zu trennen sind. Diese Prozesse sind zwar etwa Z -mal seltener als die Kernstreuung, und der einzelne Streuwinkel kann nicht $\pi/2$ überschreiten, aber der Energieverlust hierbei ist aus Impulsgründen beträchtlich, so daß die Vielfachstreuung nach dem Stoß stärker ist und das Elektron leichter wieder austreten kann.

Heidelberg, Physikalisches Institut der Universität und Institut für Physik am Kaiser-Wilhelm-Institut für med. Forschung.

(Bei der Redaktion eingegangen am 28. Mai 1949.)

Energieströmung im Nahfeld einer beugenden Kante

Von Werner Braunbek

(Mit 4 Abbildungen)

Max v. Laue zum 70. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht

Der Feldverlauf eines elektromagnetischen Wellenfeldes in einem Beugungsproblem nimmt eine sehr übersichtliche Form an in unmittelbarer Nähe (Entfernung \ll Wellenlänge) der beugenden Kante eines unendlich dünnen, unendlich gut leitenden Schirms. Er läßt sich sehr einfach durch Spezialisierung aus der Sommerfeldschen Lösung der Beugung an der Halbebene gewinnen. Für einen Spezialfall (senkrechte Inzidenz; elektrischer Vektor parallel der beugenden Kante) werden die Phasenflächen des Feldes in der Nähe der Kante berechnet, sowie besonders der Energiestrom, der Energie aus dem doppelt energiereichen „Reflexionsgebiet“ um die beugende Kante herum in das „Schattengebiet“ führt in Stromlinien, welche sich in erster Näherung als Parabeln ergeben, durch deren Brennpunkt die beugende Kante geht.

I. Das Nahfeld der Halbebenen-Beugung

Das in gewissem Sinne einfachste Beugungsproblem elektromagnetischer Wellen, das es gibt, ist die Beugung einer ebenen Welle an einem unendlich dünnen, unendlich gut leitenden Schirm, der die Form einer Halbebene hat. Der geometrisch-optische Strahlenverlauf teilt in diesem Falle den ganzen Raum in drei Teile ein, die wir den „Reflexionsraum“ (I), den „Durchgangsraum“ (II) und den „Schattenraum“ (III) nennen wollen, wie dies für den Spezialfall der senkrechten Inzidenz die Abb. 1 zeigt. Wählen wir die beugende Kante der Halbebene als z -Achse, so genügt die Betrachtung der Verhältnisse in der xy -Ebene, in der wir einen Punkt P durch seine Polarkoordinaten r und φ darstellen.

Das Problem der Beugung einer ebenen, elektromagnetischen Welle an

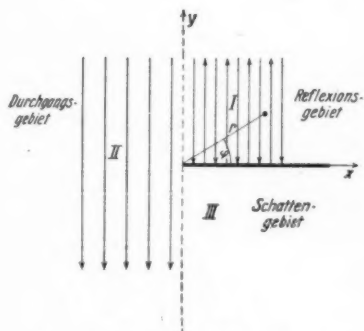


Abb. 1. Strahlengang an der spiegelnden Halbebene, geometrisch optisch betrachtet

der Halbebene ist von Sommerfeld¹⁾ nach seiner berühmten Methode der Lösung in einem mehrblättrigen Riemannschen Raum streng gelöst worden. Diese Lösung wollen wir für die unmittelbare Umgebung der beugenden Kante, $r \ll \lambda$, spezialisieren, wobei sich sehr einfache Verhältnisse ergeben werden. Um die Einfachheit besonders klar hervortreten zu lassen, beschränken wir uns noch auf den Spezialfall der senkrechten Inzidenz und einer linear polarisierten Welle, deren elektrischer Vektor parallel der beugenden Kante schwingt, also nur die Komponente E_z besitzt. Dann ist $H_z = 0$, d. h. der magnetische Vektor liegt in der xy -Ebene. Der andere Polarisationsfall, elektrischer Vektor senkrecht zur beugenden Kante, ließe sich ganz entsprechend behandeln, führt aber zu keinen wesentlich anderen Ergebnissen.

Für den so charakterisierten Spezialfall ist nach Sommerfeld¹⁾ die komplexe Amplitude des elektrischen Feldes (Zeitfaktor $e^{+i\omega t}$):

$$E_z = A \left\{ e^{+i\gamma} \int_{-\infty}^T e^{-i\tau^2} d\tau - e^{-i\gamma} \int_{-\infty}^{T'} e^{-i\tau^2} d\tau \right\} \quad (1)$$

mit:

$$\left. \begin{aligned} \gamma &= k r \sin \varphi \\ T &= \sqrt{2 k r} \cos \frac{\varphi - \frac{\pi}{2}}{2} \\ T' &= \sqrt{2 k r} \cos \frac{\varphi + \frac{\pi}{2}}{2} \\ 0 &\leq \varphi \leq 2\pi, \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

wenn $\omega = kc$ die Kreisfrequenz und $\lambda = \frac{2\pi}{k}$ die Wellenlänge der einfallenden Welle ist. Wir führen noch für die dimensionslose Größe $\sqrt{k r}$ die Abkürzung ϱ ein, und haben damit:

$$\left. \begin{aligned} \gamma &= \varrho^2 \sin \varphi \\ T &= \varrho \sqrt{2} \cos \frac{\varphi - \frac{\pi}{2}}{2} \\ T' &= \varrho \sqrt{2} \cos \frac{\varphi + \frac{\pi}{2}}{2} \end{aligned} \right\} \quad (2')$$

Um das Feld in der Nahzone $r \ll \lambda$, d. h. $\varrho \ll 1$, zu erhalten, haben wir nun nur den Ausdruck (1) nach Potenzen von ϱ zu entwickeln und je nach der gewünschten Näherung nach dem ersten, zweiten usw. Glied abzubrechen.

Dabei wird:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^T e^{-i\tau^2} d\tau &= \int_{-\infty}^0 e^{-i\tau^2} d\tau + \int_0^T e^{-i\tau^2} d\tau \\ &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{2}} (1-i) + T + \dots = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{2}} (1-i) + \varrho \sqrt{2} \cos \frac{\varphi - \frac{\pi}{2}}{2} + \dots \end{aligned}$$

¹⁾ A. Sommerfeld, Math. Ann. 47, 317 (1896).

und entsprechend

$$\int_{-\infty}^{\tau} e^{-i\tau} d\tau = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{2}} (1-i) + \varrho \sqrt{2} \cos \frac{\varphi + \frac{\pi}{2}}{2} + \dots$$

wobei die nächsten Glieder schon die Ordnung ϱ^3 haben.

Dies in (1) eingesetzt und die e -Potenzen ebenfalls nach ϱ entwickelt liefert:

$$\begin{aligned} E_z &= A \left\{ \varrho \sqrt{2} \left(\cos \frac{\varphi + \frac{\pi}{2}}{2} - \cos \frac{\varphi - \frac{\pi}{2}}{2} \right) + \sqrt{\frac{\pi}{2}} (1+i) \varrho^2 \sin \varphi + \dots \right\} \\ &= A \left\{ -2 \varrho \sin \varphi / 2 + \sqrt{\frac{\pi}{2}} (1+i) \varrho^2 \sin \varphi + \dots \right\}. \end{aligned} \quad (3)$$

Mittels der zweiten Maxwellschen Gleichung

$$\mathfrak{H} = \frac{ic}{\omega} \operatorname{rot} \mathfrak{E}$$

kommt hieraus für das Magnetfeld:

$$H_r = \frac{ic}{\omega r} \frac{\partial E_z}{\partial \varphi} = \frac{i}{\varrho^2} \frac{\partial E_z}{\partial \varphi} = A \left\{ -\frac{i}{\varrho} \cos \varphi / 2 - \sqrt{\frac{\pi}{2}} (1-i) \cos \varphi + \dots \right\} \quad (4)$$

und

$$H_\varphi = -\frac{ic}{\omega} \frac{\partial E_z}{\partial r} = -\frac{i}{2\varrho} \frac{\partial E_z}{\partial \varrho} = A \left\{ \frac{i}{\varrho} \sin \varphi / 2 + \sqrt{\frac{\pi}{2}} (1-i) \sin \varphi + \dots \right\}. \quad (5)$$

Die Gln. (3), (4) und (5) stellen das elektrische und magnetische Feld in der Umgebung der Kante dar. Das elektrische Feld verschwindet dort wie ϱ oder wie \sqrt{r} , das magnetische wird unendlich wie $1/\sqrt{r}$. Dadurch entsteht in der Umgebung der Kante eine magnetische Energiedichte, die wie $1/r$ unendlich wird, die aber bei der Integration über das Volumen nur einen endlichen Beitrag zur Gesamtenergie liefert, was einer neuerdings von Meixner²⁾ aufgestellten allgemeinen Bedingung für eine physikalisch sinnvolle Lösung eines Beugungsproblems entspricht. Das Unendlichwerden der magnetischen Feldstärke selbst rührt von der unendlich „scharfen“ Kante her und würde bei einem Schirm endlicher Dicke mit abgerundeter Kante nicht auftreten.

Das elektrische Feld ist im ganzen Raum linear polarisiert, das Magnetfeld dagegen, da H_r und H_φ verschiedene komplexe Ortsfunktionen sind, im allgemeinen elliptisch. In erster Näherung ist jedoch die Amplitude H_r und H_φ rein imaginär, schwingt also auch das Magnetfeld linear polarisiert und in 90° Phasendifferenz zum elektrischen Feld. Dieses Magnetfeld erster Näherung ergibt daher zusammen mit dem elektrischen Feld einen Energiestrom, dessen zeitlicher Mittelwert Null ist, einen reinen Blind-Energiestrom. Zur Errechnung des Wirk-Energiestromes müssen die zweiten Glieder der Reihenentwicklungen mitgenommen werden.

Die Differentialgleichung der Feldlinien des Magnetfeldes erster Näherung ist:

$$\operatorname{tg} \chi = \frac{r'}{r} = \frac{H_r}{H_\varphi} = -\operatorname{ctg} \varphi / 2$$

$$\frac{dr}{r} = -\operatorname{ctg} \varphi / 2 d\varphi.$$

²⁾ J. Meixner, Z. Naturforsch. 3a, 506 (1948).

Integriert ergibt dies die Gleichung der Feldlinien:

$$r \sin \varphi/2 = \text{const}$$

oder:

$$r(1 - \cos \varphi) = \text{const.} \quad (6)$$

Die Feldlinien des Magnetfeldes erster Näherung sind also konfokale Parabeln mit dem Brennpunkt auf der beugenden Kante, die nach rechts geöffnet sind (wie die Stromlinien des Wink-Energiestroms, Abb. 4). Dieses Magnetfeld erster Näherung kann als quasistationäres Feld einer geeigneten Stromverteilung mit zur z -Achse parallelen Stromfäden im Schirm aufgefaßt werden.

II. Die Phasenflächen der Felder

Wenn auch sowohl das elektrische wie das magnetische Feld in unmittelbarer Umgebung der Kante in erster Näherung eine ortsunabhängige Phase hat, so ist bei Hinzunahme der zweiten Glieder der Reihenentwicklungen diese Ortsunabhängigkeit nicht mehr vorhanden, und wir können die Phasenflächen jeder Feldkomponente bestimmen, indem wir das Verhältnis der niedrigsten q -Potenz des Imaginärteils zur niedrigsten q -Potenz des Realteils gleich einer Konstanten setzen.

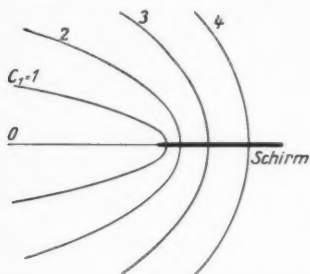


Abb. 2. Die Phasenflächen von E_z und H_φ

a) Phasenflächen von E_z

Nach (3):

$$\frac{q^2 \sin \varphi}{q \sin \varphi/2} = \text{const}$$

$$q \cos \varphi/2 = \text{const}$$

$$r \cos^2 \varphi/2 = \text{const}$$

$$r(1 + \cos \varphi) = \text{const} = C_1^2. \quad (7)$$

Die Phasenflächen von E_z sind konfokale parabolische Zylinder, deren Brennnlinie die beugende Kante bildet, und die nach links (weg vom Schirm) geöffnet sind (Abb. 2).

b) Phasenflächen von H_r

Nach (4):

$$\frac{\frac{1}{q} \cos^2 \varphi/2}{\cos \varphi} = \text{const}$$

$$\frac{r \cos^2 \varphi}{\cos^2 \varphi/2} = \text{const}$$

$$\frac{r \cos^2 \varphi}{1 + \cos \varphi} = \text{const} = C_2^2. \quad (8)$$

Die Phasenflächen von H_r sind Zylinderflächen, deren Erzeugende die in Abb. 3 dargestellten Kurven 4. Ordnung sind, von denen immer die zwei mit gleichem C_2 bezeichneten Äste zusammengehören.

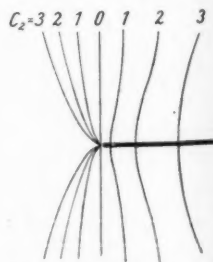


Abb. 3. Die Phasenflächen von H_r

c) Phasenflächen von H_φ

Nach (5):

$$\frac{\frac{1}{e} \sin \varphi/2}{\sin \varphi} = \text{const}$$

$$r \cos^2 \varphi/2 = \text{const.} \quad (9)$$

Die Phasenflächen von H_φ sind dieselben wie die von E_z (Abb. 2).

Das Beispiel ist eine hübsche und einfache Illustration dafür, daß es im allgemeinen elektromagnetischen Wellenfeld Phasenflächen schlechthin nicht gibt, sondern daß jede der 6 Feldkomponenten ihre eigenen Phasenflächen haben kann. Hier fallen zufällig zwei Scharen von Phasenflächen (E_z und H_φ) zusammen. Im übrigen hängen die Phasenflächen der Feldkomponenten natürlich ganz von der Art der Komponentenzerlegung ab. Hätten wir \tilde{H} statt in H_r und H_φ in die Komponenten H_x und H_y zerlegt, so hätten wir für H_x Kardiodenzylinder, für H_y Kreiszylinder als Phasenflächen erhalten.

III. Der Energiestrom um die Kante

Ein besonders anschauliches Bild der Verhältnisse um die beugende Kante bietet die Verteilung des Wirk-Energiestromes, d. h. des Zeitmittels des Energiestroms über eine Periode. Dieser ergibt sich in seiner r - und φ -Komponente als:

$$S_r = -\frac{c}{4\pi} \Re (E_z \tilde{H}_\varphi)$$

$$S_\varphi = \frac{c}{4\pi} \Re (E_z \tilde{H}_r). \quad (10)$$

Unter Benutzung je der ersten beiden Glieder der Reihenentwicklungen (3) bis (5) liefert dies:

$$S_r = \frac{c A^2 \varrho}{4 \sqrt{2} \pi} \sin \varphi/2 \sin \varphi = \frac{c A^2 \varrho}{2 \sqrt{2} \pi} \sin^2 \varphi/2 \cos \varphi/2$$

$$S_\varphi = \frac{c A^2 \varrho}{4 \sqrt{2} \pi} (2 \sin \varphi/2 \cos \varphi - \cos \varphi/2 \sin \varphi) = -\frac{c A^2 \varrho}{2 \sqrt{2} \pi} \sin^3 \varphi/2. \quad (11)$$

Der Wirk-Energiestrom geht demnach zur Kante hin wie ϱ , d. h. wie \sqrt{r} gegen Null. Für seine Stromlinien gilt die Differentialgleichung:

$$\text{tg } \chi = \frac{r'}{r} = \frac{S_r}{S_\varphi} = -\text{ctg } \varphi/2.$$

Dies ist dieselbe Differentialgleichung, die für die Feldlinien des Magnetfeldes erster Näherung galt. Die Stromlinien des Wirk-Energiestromes sind daher wie dort die durch Gl. (6) gegebenen konfokalen Parabeln, deren Brennpunkte auf der beugenden Kante liegen, und die nach rechts geöffnet sind. Die Richtung der Energiestromung ist derart, daß Energie aus dem doppelt energiereichen Reflexionsgebiet I um die Kante herum in das Schattengebiet III einströmt (Abb. 4). Da die Parabelscharen (6) und (7), bzw. (9) zueinander orthogonal sind, steht in der Nahzone um die beugende Kante der Energiestrom überall senkrecht auf den gemeinsamen Phasenflächen von E_z und H_φ . Dies liegt jedoch an der relativen Einfachheit des betrachteten Problems und hat keine allgemeine Bedeutung. Im

elektromagnetischen Wellenfeld kann schon deswegen nicht wie im skalaren Wellenfeld der Energiestrom allgemein senkrecht zu den (im skalaren Fall nur in einer Auflage vorhanden) Phasenflächen stehen, weil es, wie schon betont wurde, Phasenflächen schlechthin im allgemeinen elektromagnetischen Wellenfeld nicht gibt. Im übrigen läßt sich zeigen, daß die Stromlinien der Energieströmung im allgemeinen elektromagnetischen Feld nicht einmal Orthogonalflächen zu haben brauchen.

Der durch (11) gegebene Energiestrom ist antisymmetrisch zur Ebene des Schirms. In genau derselben Weise, wie die Energie bei positivem y aus dem Reflexionsgebiet I in das Durchgangsgebiet II

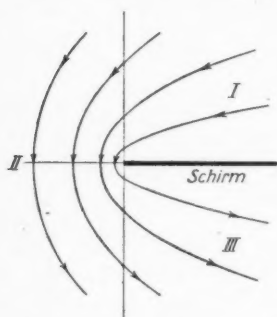


Abb. 4. Die Stromlinien des Wirk-Energiestroms (gleichzeitig Feldlinien des Magnetfelds erster Näherung)

strömt, strömt sie bei negativem y aus dem Durchgangsgebiet II in das Schattengebiet III. Diese Symmetrie gilt jedoch nur in der hier durchgeführten Näherung. Schon die Mitnahme der nächsthöheren Glieder in (3) bis (5) würde sie zerstören, und zwar strömt in einem gleich breiten Streifen von I nach II mehr Energie als von II nach III.

Diese letztere Feststellung gilt sogar dann noch, wenn wir aus der Nahzone herausgehen und für beliebig breite Streifen der Grenzflächen I/II und II/III (Abb. 1) den Energiedurchfluß berechnen. Rechnen wir aus (1) allgemein (ohne Spezialisierung auf kleines r) mittels der zweiten Maxwellschen Gleichung das zugehörige Magnetfeld und dann nach (10) den Wirk-Energiestrom aus, so werden die Formeln

sehr unhandlich, weswegen auf ihre Wiedergabe verzichtet werden soll, lassen aber folgenden Schluß zu:

Obwohl jetzt für die Energiestromkomponente durch die Grenzflächen I/II und II/III mit wachsender Entfernung von der Kante das Vorzeichen alterniert, besteht doch für jeden von der Kante beginnenden Parallelstreifen der Grenzfläche I/II, gleichgültig wie breit er gewählt wird, ein Energiestrom-Saldo von I nach II, in der Grenzfläche II/III ein Energiestrom-Saldo von II nach III, und für gleichbreite Streifen beider Grenzflächen übertrifft der erstere stets den letzteren. Es wird also sozusagen die Energie, die in der unbehinderten ebenen Welle ohne den Schirm rein von oben nach unten, in der $(-y)$ -Richtung strömen würde, durch den Halbebenen-Schirm im Saldo nach links, in der $(-x)$ -Richtung, abgedrängt.

Tübingen, Lehrstuhl für Theoretische Physik der Universität.

(Bei der Redaktion eingegangen am 20. Juni 1949.)

Über die Zustandsgleichung verdünnter realer Gase

Von Fritz Sauter

Max v. Laue zum 70. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht

Nach einer Kritik an den üblichen elementaren Begründungen für die van der Waals-Korrekturen in der Zustandsgleichung verdünnter realer Gase wird gezeigt, daß nur die von Boltzmann angegebene Methode zulässig und zutreffend ist, nach welcher die Korrektur wegen der endlichen Größe der Gasteilchen auf eine Erhöhung der Gasdichte in unmittelbarer Nähe der Wand zurückzuführen ist. Ferner wird gezeigt, daß sich in analoger Weise auch die Korrektur infolge der van der Waals-Kräfte zwischen den Gasteilchen quantitativ berechnen läßt. Hierdurch wird die beim vorliegenden Problem im allgemeinen angewandte, wesentlich umständlichere Virialmethode überflüssig, zumal letztere nicht unmittelbar angewandt werden kann, sobald noch Fernkräfte zwischen den Gasteilchen und der Gefäßwand existieren. Dieser Fall läßt sich ebenfalls elementar behandeln, wobei sich der Gasdruck bei verdünnten realen Gasen, wie es sein muß, als unabhängig von der Größe der Wechselwirkung zwischen den Gasteilchen und der Wand erweist.

1. Problemstellung

Jeder, der einmal in die Lage versetzt war, in möglichst elementarer Weise die Korrekturen verständlich zu machen, die bei der Zustandsgleichung für verdünnte reale Gase gegenüber der für ein ideales Gas infolge der endlichen Ausdehnung der Gasteilchen und der zwischen ihnen wirkenden Kräfte zu berücksichtigen sind, wird beim Nachsehen in der einschlägigen Literatur¹⁾ ein gewisses Unbehagen empfunden haben.

So gibt es beispielsweise für die Tatsache, daß in der van der Waals-Gleichung das Gasvolumen V gerade um das vierfache Eigenvolumen b aller in V enthaltenen Gasteilchen zu verringern ist, eine große Zahl sogenannter elementarer Begründungen, die auf den verschiedensten, einander zum Teil widersprechenden Vorstellungen beruhen, und von denen teilweise überhaupt nicht ersichtlich ist, was sie mit der Berechnung des Gasdruckes zu tun haben. Letzteres gilt beispielsweise von der ersten Berechnung dieser Korrektur durch van der Waals selbst, welcher durch umständliche Rechnungen zeigt, daß sich die Stoßzahl der Gasteilchen untereinander im Gasraum dadurch im Verhältnis $V/(V-b)$ erhöht, daß zwei Gasteilchen wegen ihrer endlichen Größe jeweils etwas früher

¹⁾ Vgl. z. B. die Zusammenstellung bei J. P. Kuenen, Eigenschaften der Gase, im III. Band des Ostwald-Druckerschen Handbuchs der allgemeinen Chemie.

aufeinander treffen, als es bei der üblichen Behandlung der Gasteilchen als Massenpunkte mit allerdings endlichem Wirkungsquerschnitt der Fall wäre. Ähnliches gilt beispielsweise auch von einer Berechnungsmethode, nach welcher bei schrittweisem Auffüllen des Gasraumes dem ersten Teilchen das volle Volumen V zur Verfügung steht, dem zweiten nur mehr ein um das achtfache Volumen v_0 des ersten Teilchens verringertes Volumen $V-8 v_0$ usw. bis zum letzten, N -ten Teilchen, welches nunmehr den freien Raum $V-8(N-1)v_0$ vorfindet, sofern man von den Fällen, daß sich die Wirkungssphären zweier Teilchen überlagern, wegen der Verdünnung des Gases absehen kann; dann kommt man durch Mittelung über alle Teilchen im Falle $N \gg 1$ zu dem einem Teilchen im Durchschnitt zur Verfügung stehenden Volumen $V-4Nv_0 = V-b$. Die einzige wirklich elementar einleuchtende, im folgenden 2. Abschnitt wiedergegebene Begründung der Volumkorrektur stammt von Boltzmann¹⁾; danach ist die Änderung des Gasdruckes infolge der endlichen Ausdehnung der Teilchen auf die dadurch bedingte Erhöhung der Teilchendichte in unmittelbarer Nähe der Wand zurückzuführen.

Ähnlich unklar erscheinen auch die Vorstellungen hinsichtlich der Wirkung der van der Waals-Kräfte zwischen den Gasteilchen. Diese wird teils ebenfalls auf eine Veränderung der Teilchendichte an der Wand, teils auf eine Verringerung des Teilchenimpulses infolge der rücktreibenden Kräfte bei Annäherung eines Gasteilchens an die Wand, teils wiederum auf eine Veränderung der Stoßzahl im Gasraum infolge der Verzögerungen bzw. Beschleunigungen beim Zusammenstoß mit anderen Teilchen und auf ähnliche Effekte zurückgeführt. Sieht man von den überhaupt unhaltbaren Vorstellungen ab, so muß doch hier auch an den im Grunde richtigen Vorstellungen insofern Kritik geübt werden, als für die sich hieraus ergebende Druckkorrektur bisher stets nur die Art der Volumenabhängigkeit in der Form a/V^2 plausibel gemacht, aber nie der Zahlenwert der Größe a selbst untersucht wurde.

Man könnte hier einwenden, daß derlei Feststellungen und Fragen ihr Interesse von dem Moment ab verloren haben, in dem es gelang, die Größe der beiden Korrekturen für verdünnte Gase unter Verwendung des Virialsatzes ohne weitere Zusatzannahmen außer dem Boltzmannschen e -Satz abzuleiten. Außerdem führt die Berechnung der Zustandsgleichung für reale Gase aus dem Gibbsschen Zustandsintegral der statistischen Mechanik in zweiter Näherung genau und zwangsläufig auf diese Korrekturen, natürlich ebenso wie die Virialmethode nur in der Kombination $B = b - a/RT$ als zweiten Virialkoeffizienten. Eine vollständige Begründung der van der Waalsgleichung ist ja bisher nicht gelungen und wohl auch nicht möglich.

Nun ist aber die Ableitung dieser Korrekturen aus der statistischen Mechanik einem mathematisch weniger geschulten Hörer- und Leserkreis nicht leicht verständlich. Und Ähnliches gilt auch für den im allgemeinen recht ungewohnten und auch in der ganzen übrigen Physik nicht benötigten Virialsatz, so daß es nicht unangebracht erscheint, sich auch heute noch mit den elementaren Methoden auseinander zu setzen. Im besonderen dürfte es wohl als Vereinfachung angesehen werden, wenn der Virialsatz durch eine das gleiche leistende elementare Berechnungsmethode ersetzt werden kann. Daß dies möglich ist, soll in den folgenden Abschnitten gezeigt werden.

Dazu kommt, daß der Virialsatz in seiner ursprünglichen Form nur auf solche Fälle angewandt werden kann, bei denen zwischen den Gasteilchen und der Ge-

¹⁾ L. Boltzmann, Vorlesungen über Gastheorie, Leipzig 1898, Bd. II, S. 7ff.

fäßwand keine Fernkräfte wirksam sind, bei denen also die Gasteilchen und die Gefäßwand als unendlich starr angesehen werden können. Nun treten Adhäsionskräfte recht häufig auf, so daß es nicht unangebracht ist, auch diesen Fall elementar zu behandeln. Für die statistische Mechanik stellt er freilich kein Problem dar, da dort der Druck aus dem thermodynamisch-statistischen Verhalten im Gasinnern berechnet werden kann und sich daher zwangsläufig als unabhängig von der Natur der Gefäßwand ergeben muß. Doch läßt sich, wie im 3. Abschnitt gezeigt wird, dieses Resultat auch aus einer elementaren Betrachtung in der hier stets durchgeführten Näherung für verdünnte reale Gase gewinnen, obwohl eine solche Betrachtung natürlich von dem Verhalten des Gases gerade in unmittelbarer Nähe der Wand auszugehen hat.

Erwähnt sei hier noch, daß in den folgenden Ausführungen durchwegs von allen Quanteneffekten abgesehen wird, und daß bei ihnen außer dem Boltzmannschen Satz nur die beiden folgenden Sätze der physikalischen Statistik vorausgesetzt werden:

1. Bewegen sich die Gasteilchen in einem kräftefreien, nur durch kleine Hindernisse teilweise versperrten Raum derart, daß in der Volumeinheit jeweils nur das Volum v nicht versperrt ist und damit einem herausgegriffenen Teilchen zur Verfügung steht, so verhalten sich die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten für das einzelne Teilchen und damit auch die Teilchenzahlen n pro Volumeinheit an zwei verschiedenen Stellen α und β wie die nicht versperrten relativen Volumina v :

$$n_{\alpha}/n_{\beta} = v_{\alpha}/v_{\beta}. \quad (1)$$

2. Bewegen sich die Gasteilchen in einem räumlich veränderlichen Kraftfeld, beschrieben durch eine potentielle Energie Φ , so gilt

$$n_{\alpha}/n_{\beta} = e^{-\Phi_{\alpha}/kT} / e^{-\Phi_{\beta}/kT}, \quad (2)$$

wobei die Mittelung im Zähler und Nenner über gleichgroße Volumbereiche zu erstrecken ist.

Der erste Satz bildet in etwas anderer Formulierung die Grundlage aller statistischen Probleme ohne äußerer Kraftwirkungen, bei denen es auf die räumliche Verteilung von Teilchen auf verschiedene Volumina ankommt. Der zweite Satz ist eine unmittelbare Folge des Boltzmannschen Satzes und darf in der Form der barometrischen Höhenformel wohl als allgemein bekannt und geläufig angenommen werden.

2. Der Fall einer starren Wand ohne Adhäsionswirkung.

Beim Fehlen einer Fernwirkung zwischen den einzelnen Gasteilchen und der Wand berechnet sich der Gasdruck nach Bernoulli aus der Impulsübertragung beim Stoß der Gasteilchen gegen die Wand. In Vereinfachung der üblichen Ableitung genügt es, die Gasteilchen zu betrachten, die sich in einem infinitesimal niedrigen Zylinder über einem endlich großen Flächenelement der Wand befinden, und von diesen Gasteilchen nur ihre Geschwindigkeitskomponente u senkrecht zur Wand in Rechnung stellen. Man erhält dann unter Einsparung der Integration über alle Geschwindigkeitsrichtungen für den Gasdruck die Beziehung

$$p = n_w \overline{mu^2}, \quad (3)$$

wobei m die Masse der Gasteilchen und n_w die Teilchendichte unmittelbar an der Wand bedeutet; die Mittelung ist natürlich über alle Werte der Geschwindigkeitskomponente zu erstrecken. Es muß hier ausdrücklich darauf hingewiesen werden, daß diese Beziehung gültig ist unabhängig davon, ob zwischen den einzelnen Gasteilchen irgendwelche Wechselwirkungskräfte bestehen oder nicht, oder ob die Gasteilchen eine endliche Ausdehnung besitzen. Denn auf dem naturgemäß infinitesimal kleinen Wegstück der einzelnen Gasteilchen innerhalb des kleinen Zylinderchens kann man von der Wirkung eventuell doch noch vereinzelt auftretender Zusammenstöße mit anderen Gasteilchen absehen.

Ebenso allgemein gültig ist der aus dem Boltzmannschen Satz folgende Gleichverteilungssatz, nach dem die mittlere kinetische Energie pro Freiheitsgrad $kT/2$ beträgt. Daher nimmt die Druckbeziehung (3) mit der gleichen Allgemeingültigkeit auch für dichtere Gase die Form

$$p = n_w kT, \quad (4)$$

an. Von dieser gelangt man sofort zur Idealgasgleichung, sofern man für n_w die mittlere Gasdichte einsetzt. Zu einer von dieser abweichenden Zustandsgleichung kann man somit hier nur kommen, wenn die Gasdichte an der Wand von der mittleren Gasdichte abweicht.

Der Grund für eine solche Änderung der Teilchendichte gegen die Wand hin ist unmittelbar einleuchtend für den Fall, daß zwischen den Gasteilchen Anziehungskräfte bestehen. Denn dann werden die wandnahen Gasteilchen durch die Resultierende aller dieser Anziehungskräfte in den Gasraum hineingezogen, so daß in diesem Fall die Dichte gegen die Wand hin etwas abnehmen muß und der Gasdruck nach (4) kleiner wird als der für ein ideales Gas gleicher mittleren Dichte und Temperatur. Entsprechend würden Abstoßungskräfte zu einer Erhöhung der Teilchendichte an der Wand und damit des Gasdruckes führen.

Im letzten Sinn wirkt sich nach Boltzmann auch eine endliche Ausdehnung der Gasteilchen ohne sonstige van der Waalskräfte aus. Betrachtet man diese vorübergehend als ideal starre Gebilde (vom Volumen v_0), so läßt sich das Verhältnis der Gasdichte unmittelbar an der Wand (n_w) zu der irgendwo im Gasinnern (n_i) sofort auf Grund des Satzes (1) angeben. Identifiziert man die dort erwähnten kleinen Hindernisse mit den übrigen Gasteilchen, von denen jedes für die Schwerpunktslage des herausgegriffenen Teilchens das Volumen $8v_0$ versperrt, so hat man für einen Bereich im Innern des Gases $v_i = 1 - 8n_i v_0$ zu setzen; denn für nicht komprimierte Gase kann von den vereinzelt Fällen abgesehen werden, daß sich die Wirkungssphären zweier Gasteilchen teilweise überdecken. Im Gegensatz dazu hat man unmittelbar an der Wand mit $v_w = 1 - 4n_w v_0$ zu rechnen, wie man sofort erkennt, wenn man an den oben erwähnten infinitesimal niedrigen Zylinder an der Wand denkt, in den nur die Wirkungssphären der auf der einen Seite von ihm befindlichen Gasteilchen hineinragen können, während sie bei einem gleichgeformten Zylinderchen im Gasinnern von beiden Seiten hineinragen.

Bildet man nun entsprechend (1) den Quotienten v_w/v_i , vernachlässigt in den naturgemäß kleinen Korrekturgliedern den Unterschied von n_w und n_i gegenüber der mittleren Teilchendichte n und bringt schließlich das im Nenner stehende Korrekturglied in den Zähler, so kommt man zur Beziehung

$$n_w = n_i (1 + 4nv_0). \quad (5)$$

Mithin ist die Teilchendichte an der Wand gegenüber der im Gasinnern erhöht, und zwar um ein Korrekturglied von der Größe des vierfachen Eigenvolumens aller in der Volumeneinheit enthaltenen Teilchen. Führt man hier wieder das vierfache Eigenvolumen b aller in V enthaltenen Teilchen ein, so kann man (5) auch in der Form

$$n_w = n_i \frac{V+b}{V} \quad \text{oder} \quad n_i \frac{V}{V-b} \quad (5a)$$

anschreiben, wobei die zweite Schreibweise unmittelbar die Übereinstimmung mit der Volumkorrektur in der van der Waalsgleichung erkennen läßt, sofern man sie in die Beziehung (4) einsetzt.

Die vorstehende Betrachtung für die Volumkorrektur läßt sich nun leicht auch auf den Fall der van der Waalschen Druckkorrektur übertragen. Wird die Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Gasteilchen, deren Abstand gleich r ist, durch $\Phi(r)$ beschrieben, so hat man nach dem jetzt anzuwendenden Satz (2) im Gasinnern den Mittelwert über den Boltzmannschen e -Faktor zu bilden für den Fall, daß in der Volumeneinheit, über die zu mitteln ist, n_i Teilchen vorhanden sind. Da die van der Waals-Kräfte und damit auch die Funktion Φ mit zunehmendem r sehr rasch abfallen, wird sich ein herausgegriffenes Teilchen vorwiegend im feldfreien Raum befinden, für den die Exponentialfunktion den Wert 1 besitzt. Nur in der unmittelbaren Nähe jedes einzelnen der n_i anderen Teilchen weicht die Exponentialfunktion etwas von der Einheit ab. Sieht man auch hier von den Fällen ab, in denen sich die Wirkungssphären zweier Teilchen überlappen, so kommt man durch Integration über die Volumeneinheit im Gasinnern zum Wert $1 + n_i \int (\exp(-\Phi/kT) - 1) d\tau$, wobei das Integral natürlich ohne weiteres auch über den ganzen unendlich ausgedehnten Raum erstreckt werden kann.

Zu einem analogen Ausdruck, nur mit $n_w/2$ anstatt n_i kommt man bei der Mittelung über den Boltzmannfaktor für einen Bereich unmittelbar an der Wand. Denn hier fallen, wie bei der Berechnung der Volumkorrektur, wegen der Wand die Hälfte der Teilchen aus. Läßt man nun wie früher bei der Bildung des Quotienten (2) in den Korrekturgliedern die Indizes w und i weg und bringt das Korrekturglied aus dem Nenner in den Zähler, so kommt man an Stelle von Formel (5) zur Beziehung

$$n_w = n_i \left\{ 1 - \frac{n}{2} \int (e^{-\Phi/kT} - 1) d\tau \right\}, \quad (6)$$

welche, in (4) eingesetzt, genau zu derselben Zustandsgleichung führt wie das Gibbs'sche Zustandsintegral und die Virialmethode.

Es braucht wohl nicht besonders gezeigt zu werden, daß der Ausdruck (6) die Form (5) annimmt, wenn man Φ so spezialisiert, daß diese Funktion starre kugelförmige Teilchen vom Radius r_0 beschreibt ($\Phi = 0$ für $r > 2r_0$ und $\Phi = \infty$ für $r < 2r_0$). Daß in der oben gewonnenen Zustandsgleichung die Dichte n_i statt der mittleren Dichte n auftritt, ist eine Folge der Dichteänderung an der Wand. Daß aber der Unterschied $n_i - n$ vernachlässigbar klein ist, ergibt sich aus dem Verhältnis des Bereiches, in dem überhaupt Abweichungen bestehen (nämlich Oberfläche des Gasraumes mal mittlere Reichweite der van der Waalskräfte) zum Volumen des ganzen Gasraumes. Man kann daher stets $n_i = n$ setzen.

3. Der Fall einer Wand mit Fernwirkung

Bestehen zwischen der Gefäßwand und den Gasteilchen Fernkräfte, so versagen die bisherigen Betrachtungen. Denn eine Anziehung der Gasteilchen durch die Wand muß naturgemäß eine Erhöhung der Teilchendichte in unmittelbarer Wandnähe zur Folge haben; und dies würde nach Formel (4) eine Druckerhöhung bedingen. Andererseits weiß man aus Erfahrung und übrigens, wie bereits erwähnt, auch aus der statistischen Mechanik, daß der Druck eines Gases unabhängig ist von der Natur der Gefäßwand und damit auch von der Größe eventuell vorhandener Adhäsionskräfte. Es gilt nun, den Grund für diese Unabhängigkeit auch elementar einzusehen.

Daß in dem jetzt zu betrachtenden Fall die Formeln des 2. Abschnittes versagen, beruht darauf, daß bei der Aufstellung der Bernoullischen Beziehung (3) nur die Kraftwirkung der Teilchen unmittelbar im Moment des Stoßes gegen die Wand berücksichtigt wurde, während nunmehr die Gasteilchen bereits in einem größeren Abstand von der Wand auf diese Kräfte ausüben. Bezeichnet $\Psi(x)$ die potentielle Energie eines Gasteilchens im Abstand x von der Wand infolge dieser Kräfte, so ist die Kraft der Wand auf dieses Teilchen gegeben durch $-d\Psi/dx$. Dann ist der Gasdruck p gleich der Gesamtkraft, welche die Wand auf alle in einem geraden Zylinder der Höhe X über der Flächeneinheit befindlichen Gasteilchen ausübt, wobei X einen Wert von x angibt, für den Ψ praktisch auf Null abgefallen ist:

$$p = \int_0^X n_x \cdot \left(-\frac{d\Psi}{dx}\right) dx. \quad (7)$$

Zur Ausführung dieser Integration muß man nun die x -Abhängigkeit der Dichte, dargestellt durch n_x , kennen.

Betrachtet man zunächst den einfacheren Fall, daß die Gasteilchen keinerlei Wechselwirkung aufeinander ausüben und unendlich klein sind, daß also das Gas im üblichen Sinne als ideal zu bezeichnen wäre, sofern nicht gerade die hier betrachtete Wechselwirkung mit der Wand bestände, so ergibt sich n_x sofort aus dem Satz (2) in Form der barometrischen Höhenformel:

$$n_x = n e^{-x/kT}. \quad (8)$$

Dabei wurde die Dichte im Innern des Gases, entsprechend der Bemerkung am Schluß des 2. Abschnitts, der mittleren Dichte gleichgesetzt. Setzt man diesen Ausdruck für n_x in (7) ein, so läßt sich das Integral unmittelbar ausführen und ergibt

$$p = n k T [e^{-x/kT}]_0^X = n k T. \quad (9)$$

Denn an der oberen Grenze bei $x = X$ verschwindet voraussetzungsgemäß Ψ , so daß dort die Exponentialfunktion gleich 1 wird, und an der Wand selbst, also für $x = 0$, muß man $\psi = \infty$ annehmen, damit ein Eindringen der Teilchen in die Wand unmöglich wird.

Man kommt also auf diese Weise recht rasch und mühelos wieder zu der Idealgasgleichung zurück, indem gleichsam die Berechnung des Drucks um die Strecke X in das Gas hineinverlegt wird an eine Stelle, an der sich der Wandeinfluß nicht mehr geltend macht. Vergleicht man diese Ableitung der Zustandsgleichung mit

der Ableitung zu Beginn des zweiten Abschnittes, so fällt die Einfachheit und größere Tragweite der neuen Ableitung auf. Denn bei ihr tritt die Geschwindigkeitsverteilung der Gasteilchen ebensowenig auf wie die Frage nach der Gültigkeit des Reflexionsgesetzes in der üblichen Form für die einzelnen Teilchen und die Frage nach der Bedeutung des Klebenbleibens der Teilchen an der Wand, also Fragen, die in der gewöhnlichen Bernoullischen Behandlung eine Sonderbetrachtung erfordern.

Um nach dieser Einschaltung wieder zum eigentlichen Problem zurückzukommen, soll jetzt der Fall untersucht werden, daß außer den Kräften zwischen den Gasteilchen und der Wand auch solche zwischen den einzelnen Gasteilchen wirksam sind. Dann ist in der üblichen ersten Näherung für verdünnte reale Gase die einfache Beziehung (8) wegen (2) zu ersetzen durch die Formel

$$n_x = n e^{-\Psi(x)/kT} \cdot \frac{1 + n \int e^{-\Psi(x')/kT} (e^{-\Phi(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|/kT) - 1} d\mathbf{r}'}{1 + n \int (e^{-\Phi/kT} - 1) d\mathbf{r}}. \quad (10)$$

Denn um den Mittelwert über die Boltzmannsche e -Funktion an einer durch den Ortsvektor \mathbf{r} gegebenen Stelle im Abstand x von der Wand zu finden, hat man über alle Stellen \mathbf{r}' in der Umgebung von \mathbf{r} zu integrieren, wobei die Dichte der Teilchen am Ort \mathbf{r}' in der hier ausreichenden nullten Näherung durch eine Formel der Art (8) gegeben ist. Ersichtlich liefern wegen des nach außen rasch abklingenden Faktors $(\exp(-\Phi/kT) - 1)$ nur Bereiche \mathbf{r}' in unmittelbarer Nähe von \mathbf{r} merkliche Beiträge zum Integral. Aus diesem Grunde wird für hinreichend große x die lokale Dichte n_x gleich der mittleren Dichte n ; denn in diesem Fall braucht man auch nur große x' -Werte zu betrachten, so daß beide Exponentialfunktionen mit Ψ gleich 1 gesetzt werden, während dann das Raumintegral über \mathbf{r}' praktisch über alle Abstände $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ erstreckt werden kann und damit dem Nennerintegral gleich wird.

Setzt man nun die Formel (10) an Stelle von (8) in das Druckintegral (7) ein, so läßt sich dieses jetzt zwar nicht mehr streng ausführen. Wohl aber ist es angezeigt, einmal partiell nach x' zu integrieren, wobei der ausintegrierte Anteil genau auf die Druckformel (9) führt, da ja der Bruch im Ausdruck (10) für $x = X$ den Wert 1 annimmt. Von diesem Druckwert ist aber nun noch ein Integral über x abziehen, in dem dieser Bruch nach x zu differenzieren ist. Da dieses Integral ohnehin nur eine Korrekturgröße darstellt, kann man in ihm die Korrektur im Nenner als von höherer Ordnung weglassen und kommt so zur Formel

$$p = n k T \left\{ 1 - n \int_0^X e^{-\Psi(x)/kT} dx \int e^{-\Psi(x')/kT} \frac{\partial}{\partial x} (e^{-\Phi(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|/kT) - 1} d\mathbf{r}' \right\}. \quad (11)$$

Zerlegt man hier das Integral über \mathbf{r}' in ein solches über eine Schicht der Dicke X unmittelbar an der Wand ($0 \leq x' \leq X$) und in ein solches über den restlichen Volumbereich, so verschwindet das mit ersterem gebildete Doppelintegral über x und x' aus Symmetriegründen, da der in (11) enthaltene Differentialquotient schiefssymmetrisch in x und x' ist. Es bleibt in (11) somit nur ein Doppelintegral stehen, in dem über x bis an X heran zu integrieren ist und über x' von dieser Grenze aus weiter. Da wegen des Φ -Gliedes nur dann merkliche Beiträge zu diesem Doppelintegral zu erwarten sind, wenn x und x' nicht sehr verschieden voneinander, d. h. im vorliegenden Fall angenähert gleich X sind, kann man die e -Potenzen mit

$\Psi(x)$ und $\Psi(x')$ gleich 1 setzen. Dann läßt sich aber das x -Integral ausführen und man erhält

$$p = n k T \left\{ 1 - n \int_{x' > X} (e^{-\Phi(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|)/kT} - 1) d\mathbf{r}' \right\}. \quad (11a)$$

Hier ist die x -Komponente von \mathbf{r} gleich X zu setzen und die Integration über \mathbf{r}' von $x' = X$ an, d. h. über einen Halbraum zu erstrecken, an dessen Begrenzungsebene der Aufpunkt liegt. Dies ist aber genau die gleiche Situation, die im zweiten Abschnitt bei Fehlen einer Wechselwirkung zwischen Teilchen und Wand für ein herausgegriffenes Gasteilchen unmittelbar an der Wand bestand. In der Tat folgt aus (11a), sofern man die Integration über den ganzen Raum erstreckt und dafür eine Faktor $1/2$ vor das Integral schreibt, genau die gleiche Druckformel

$$p = n k T \left\{ 1 - \frac{n}{2} \int (e^{-\Phi/kT} - 1) d\mathbf{r} \right\} \quad (12)$$

wie aus der Kombination der Beziehungen (4) und (6). Damit ist der Beweis beendet, daß in der hier durchgeführten Näherung die Natur der Gefäßwand ohne Einfluß auf die Größe des Gasdruckes ist.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie der Universität.

(Bei der Redaktion eingegangen am 4. Juli 1949.)

Eine Bemerkung über die Grundlagen der Mechanik

Von C. F. v. Weizsäcker

Max v. Laue zum 70. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht

Die drei Newtonschen Axiome einerseits und das Gravitationsgesetz andererseits bilden in der klassischen Mechanik zwei völlig unabhängige Aussagen. Im folgenden soll darauf hingewiesen werden, daß diese Unabhängigkeit sehr vermindert wird, wenn man von vornherein quantenmechanisch denkt.

Wir beschränken uns auf das Einkörperproblem, also die zwei ersten Axiome, von denen ferner das erste (das Trägheitsgesetz) nur der Sonderfall des zweiten für die Kraft Null ist. Der in

$$m\ddot{x} = K_x \quad (1)$$

ausgedrückte Sachverhalt, daß äußere Einflüsse gerade die zweite Ableitung des Orts nach der Zeit durch eine lineare Gleichung bestimmen (und nicht etwa, wie es in der Aristotelischen Physik konsequenter wäre, die erste; oder etwa eine komplizierte Funktion verschiedener Ableitungen) ist ein empirisches Gesetz, das bisher nicht hat aus einem allgemeinen Prinzip hergeleitet werden können. Wesentlich derselbe Sachverhalt drückt sich darin aus, daß im Energiesatz

$$\frac{m}{2} v^2 + U = E \quad (2)$$

außer einer Ortsfunktion gerade das Quadrat der Geschwindigkeit auftritt. Invarianzbetrachtungen führen höchstens dazu, daß, wenn ein Integral der Bewegung von der Geschwindigkeit abhängen soll, eine Funktion von v^2 auftreten müßte, die Form dieser Funktion bleibt aber unbestimmt.

Quantenmechanisch ist das Auftreten von v^2 in (2) äquivalent dem linearen Auftreten des Δ -Operators in der Schrödingergleichung. Die Schrödingergleichung ist nun in bezug auf die Ortsableitungen identisch mit der Laplace- bzw. Poissonschen Gleichung der Potentialtheorie. Hiermit wird eine Beziehung zum Gravitationsgesetz hergestellt. Das Newtonsche Potential $1/r$ ist die überall außer im Nullpunkt reguläre Lösung der Gleichung

$$\Delta U = 0, \quad (3)$$

die als die einfachste Gestalt einer „Wellengleichung des Gravitationsfeldes“ aufgefaßt werden kann.

Die mathematische Gestalt des 2. Newtonschen Axioms und diejenige des Gravitationsgesetzes erweisen sich demnach als Folgen der Gültigkeit einer im wesentlichen Anteil identischen Differentialgleichung, welcher einerseits die Materie, andererseits das Schwerefeld genügen. Diese Gleichung selbst ist allerdings nur der unrelativistische Grenzfall einerseits der Diracschen, andererseits der Einsteinschen Feldgleichungen. Der Grund ihrer Gültigkeit ist daher in der noch unfertigen allgemeinen Theorie der elementaren Felder bzw. Teilchen zu suchen. Die vorliegende Notiz sollte nur darauf hinweisen, wieviel konsistenter die Axiomatik der klassischen Physik wird, wenn man die entstehenden Fragen bis zu ihren quantentheoretischen Grundlagen verfolgt.

Göttingen, Kaiser-Wilhelm-Institut für Physik.

(Bei der Redaktion eingegangen am 7. Juli 1949.)

W
Inner
chung
Magn
Volun
dem
Aus
trete
finier
von \$
Bezie
einen
die P
zeigt,
Stron
das
Medi
Defin
Induk
Bezie
sprech

D
Disku
üblich
schrei

¹⁾
H. Di
S. 188
²⁾
R. W.

Zur Definition des magnetischen Momentes

Von W. Döring, Braunschweig

Max v. Laue zum 70. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht

Wenn man das magnetische Moment \mathfrak{M}_H eines magnetisierten Körpers im Innern eines flüssigen Mediums der Permeabilität μ definiert durch die Gleichung: Mechanisches Drehmoment $D_{\text{mech}} = [\mathfrak{M}_H \mathfrak{H}]$ und dementsprechend die Magnetisierung \mathfrak{I}_H durch die Gleichung $\mathfrak{B} = \mu_0 \mathfrak{H} + \mathfrak{I}_H$, so ist \mathfrak{M}_H gleich dem Volumenintegral über die Magnetisierung des Körpers selbst und über die von dem Eigenfeld des Magneten in der Umgebung induzierten Magnetisierung. Aus Konvergenzgründen muß man jedoch bei der Berechnung der dabei auftretenden unendlichen Volumenintegrale auf die Integrationsfolge achten. Definiert man dagegen das magnetische Moment so, daß die Induktion \mathfrak{B} an Stelle von \mathfrak{H} die Rolle der „magnetischen Feldstärke“ spielt, so geht die entsprechende Beziehung verloren. Bei einem Stromkreis führt die analoge Definition auf einen Ausdruck für das magnetische Moment, in welchem neben der Stromstärke die Permeabilität des umgebenden Mediums als Faktor auftritt. Es wird gezeigt, daß dieser Faktor dem Umstand Rechnung trägt, daß das Eigenfeld der Stromschleife in dem umgebenden Medium eine Magnetisierung induziert, so daß das gesamte magnetische Moment der Stromschleife und des umgebenden Mediums proportional zu μ wird. Die in manchen Lehrbüchern bevorzugte Definition des magnetischen Momentes als Quotient vom Drehmoment und Induktion \mathfrak{B} führt zu einer Reihe von Unschönheiten in den physikalischen Beziehungen und zerstört überdies in vielen Fällen die Analogie zu den entsprechenden Beziehungen der Elektrostatik.

1. Problemstellung

Durch die Arbeiten von Wallot¹⁾ und Sommerfeld²⁾ und die anschließenden Diskussionen ist es in den Kreisen der Elektrotechniker und Physiker weitgehend üblich geworden, die Maxwellschen Gleichungen als Größengleichungen zu schreiben in der Form

$$\text{rot } \mathfrak{H} = j + \frac{\partial \mathfrak{D}}{\partial t}; \quad \text{rot } \mathfrak{E} = -\frac{\partial \mathfrak{B}}{\partial t}. \quad (1)$$

¹⁾ J. Wallot, ETZ 48, 430 (1927), Diskussionsbeiträge hierzu von O. Franke S. 1834, H. Diesselhorst S. 1836, F. Emde S. 1979, A. Thomälen S. 1882 und J. Wallot S. 1882.

²⁾ A. Sommerfeld, Physik. Z. 36, 814 (1935); Diskussionsbemerkungen dazu von R. W. Pohl, F. Emde u. J. Wallot.

Im Vakuum gilt dann bekanntlich $\mathfrak{B} = \mu_0 \mathfrak{H}$ und $\mathfrak{D} = \epsilon_0 \mathfrak{E}$. Die magnetische Induktion \mathfrak{B} läßt sich dabei definieren durch die Kraft auf stromdurchflossene Leiter, also durch die Gleichung

$$\text{Kraftdichte } \mathfrak{f} = [j \mathfrak{B}] \quad (j = \text{Stromdichte}). \quad (2)$$

Daraus ergibt sich, daß ein geschlossener Stromkreis mit der Stromstärke I in einem homogenen äußeren Feld mit der Induktion \mathfrak{B} ein mechanisches Drehmoment

$$\mathfrak{D}_{\text{mech}} = [\mathfrak{M}_B \mathfrak{B}] \quad (3)$$

erfährt. Das darin vorkommende magnetische Moment \mathfrak{M}_B ist ein Vektor, der bei einem ebenen Stromkreis senkrecht steht auf der Fläche des Stromkreises und die Größe

$$M_B = I F \quad (4)$$

besitzt (F = Fläche des Stromkreises).

Man nimmt heute in der Regel an, daß alle magnetischen Momente von inneratomaren Ringströmen oder wie beim Elektronenspin von rotierenden elektrischen Ladungen herrühren. Da nach (3) das Drehmoment auf solche Stromkreise von dem Feldvektor \mathfrak{B} abhängt, sollte man erwarten, daß in der Materie sich die Größe der Magnetisierung auch nach \mathfrak{B} richtet. Aus diesem Grunde ist schon mehrfach angeregt worden, in Zukunft für \mathfrak{B} statt des Namens „Induktion“ den Namen „magnetische Feldstärke“ einzuführen und dementsprechend bei der Magnetisierungskurve die Größe \mathfrak{H} als die von \mathfrak{B} abhängige Größe aufzufassen³⁾. Zwei Tatsachen lassen aber den Verdacht auftauchen, daß diese Namensänderung und Darstellungsweise doch nicht ausreichend begründet ist. Erstens ist bekannt, daß das Drehmoment, welches ein sehr langer dünner, ideal harter permanenter Magnet erfährt, im Innern einer permeablen Flüssigkeit bei Änderung der Permeabilität proportional zu \mathfrak{H} ist und nicht zu \mathfrak{B} . Der zweite Einwand folgt aus dem Verhalten der ferromagnetischen Materialien. Wenn man ein endliches Stück Eisen magnetisiert und dann das äußere Feld abschaltet, bleibt eine remanente Magnetisierung zurück. Infolge des entmagnetisierenden Feldes befindet sich dann das Material bei Darstellung seiner Hystereseschleife in einem B - H -Diagramm im zweiten Quadranten. B und H haben entgegengesetzte Richtungen. Selbstverständlich ist das Material in diesem Zustand nicht im thermodynamischen Gleichgewicht. Die Hysterese ist ja darin begründet, daß in einem Ferromagnetikum bei der Drehung der spontanen Magnetisierung so große Energieschwellen zu überwinden sind, daß die thermischen Schwankungen nicht ausreichen, um den Gleichgewichtszustand zu erreichen. Man kann aber diese inneren Hemmungen durch Erschütterungen, überlagerte kleine Wechselfelder oder schwache Erwärmungen vermindern, so daß sie teilweise überwunden werden können. Es treten dadurch kleine bleibende Magnetisierungsänderungen ein. In keinem Falle ist bekannt geworden, daß sich dabei die Magnetisierung erhöht hätte, sich also die atomaren Magnete in die Richtung von \mathfrak{B} eingestellt hätten. Vielmehr nimmt die Magnetisierung stets ab, weil sich die Elementarmagnete in die Richtung von \mathfrak{H} drehen. Das tritt sogar trotz der gegenteiligen Wirkung der Austauschkräfte ein, welche eine Parallelstellung aller Elementarmagnete anstreben, also an sich eine Parallelstellung zu ihrer Mehrzahl, also parallel zu \mathfrak{B} bewirken sollten.

³⁾ Vgl. die bekannten Lehrbücher von G. Mie, 3. Aufl. 1948 und W. Westphal, 12. u. 13. Aufl., 1947 u. 1948 sowie A. Sommerfeld, Vorlesungen Bd. III, 1948; ferner A. Sommerfeld, Studium Generale 2, 1949, Heft 1.

Diese unbestreitbare experimentelle Tatsache muß jeden unvoreingenommenen Physiker zum mindestens bedenklich stimmen gegenüber dem Schluß, daß für die Einstellung der atomaren Magnete die Richtung des Vektors \mathfrak{B} maßgebend sei. In der Tat bemerkt man sogleich, daß aus dem Bestehen der Gl. (3) dieser Schluß gar nicht gezogen werden kann. In einem permeablen Medium besteht zwischen \mathfrak{B} und \mathfrak{H} der Zusammenhang $\mathfrak{B} = \mu \mu_0 \mathfrak{H}$. Also kann man (3) auch schreiben

$$\mathfrak{D}_{\text{mech}} = [\mathfrak{M}_H \mathfrak{H}], \quad (5)$$

wobei $\mathfrak{M}_H = \mu \mu_0 \mathfrak{M}_B$ ist, also dem Betrage nach bei einem ebenen Stromkreis

$$M_H = \mu \mu_0 I F. \quad (6)$$

Das Verhalten der ferromagnetischen Materialien spricht stark dafür, daß \mathfrak{M}_H diejenige Größe ist, die den Zustand des Magneten kennzeichnet und welche bei den atomaren Magneten als konstant anzusehen ist, und daß dementsprechend das Drehmoment und die Magnetisierung der Materie von \mathfrak{H} und nicht von \mathfrak{B} bestimmt wird.

Die zweckmäßige Definition des magnetischen Momentes, durch \mathfrak{M}_H oder durch \mathfrak{M}_B , und die dementsprechend „richtige“ Dimension der Magnetisierung ist in letzter Zeit wiederholt diskutiert worden⁴⁾. Für die Entscheidung dieser Frage ist es also von großer Wichtigkeit, ob es gelingt, zu verstehen, warum es für die Einstellung der Elementarmagnete in ferromagnetischen Materialien offensichtlich auf die Richtung von \mathfrak{H} und nicht auf die von \mathfrak{B} ankommt. Welcher Vektor in nichtferromagnetischen Materialien maßgebend ist, läßt sich experimentell nicht so einfach entscheiden, weil dort beide die gleiche Richtung haben. Dafür aber beherrschen wir bei nichtferromagnetischen Materialien die Kräfte und Momente theoretisch ziemlich vollständig. Deshalb soll dieser Fall, obwohl er praktisch völlig uninteressant ist, hier theoretisch untersucht werden. Die Frage, ob B oder H für das Drehmoment maßgebend ist, kann in nichtferromagnetischen Materialien nur aus der Größe des Drehmomentes geschlossen werden. Dabei muß man aber beachten, daß sich mit einer Änderung der Permeabilität des umgebenden Mediums auch das magnetische Moment der betrachteten Körper ändern kann. Deshalb soll das Problem hier in folgender Weise angegriffen werden: Ich denke mir verschiedene magnetisierte Körper oder Stromkreise im Innern einer permeablen Flüssigkeit der relativen Permeabilität μ einem homogenen äußeren Feld \mathfrak{H}_a bzw. $\mathfrak{B}_a = \mu \mu_0 \mathfrak{H}_a$ ausgesetzt. Das auftretende Drehmoment hat bei einer bestimmten Lage des Körpers ein Maximum, welches mit D_m bezeichnet werden soll. Wir definieren nun allgemein als magnetisches Moment die Größen

$$M_B = \frac{D_m}{B_a} \quad (7)$$

oder

$$M_H = \frac{D_m}{H_a}. \quad (8)$$

Zwischen beiden besteht der Zusammenhang

$$M_H = \mu \mu_0 M_B. \quad (9)$$

Bei einer Änderung der Permeabilität der Umgebung ändert sich also mindestens eine der beiden Größen. Bei einem Stromkreis mit konstantem Strom ist offenbar

⁴⁾ H. Diesselhorst, ETZ 62, 497 (1941); Ann. Physik (IV) 3, 11 (1948); E. Hallén, Transact. roy. Inst. Technology Stockholm Nr. 6, 1947.

$M_B = IF$ konstant; $M_H = \mu\mu_0 IF$ ändert sich. Bei magnetisierten Körpern ändern sich in der Regel beide Größen. Die Änderung ist von der Form und der reversiblen Permeabilität des Materials abhängig. Die Frage ist daher, worin diese Abhängigkeit physikalisch begründet ist. Alsdann muß man prüfen, ob etwa M_H oder M_B die Ursache dieser Abhängigkeit in sinnvoller Weise wiedergibt, oder vielleicht auch keine der beiden Größen. Es wird sich zeigen, daß M_H die Verhältnisse richtig beschreibt. M_H bleibt bei magnetisierten Körpern immer dann konstant, wenn auf Grund unserer physikalischen Einsicht keine Abhängigkeit von der Permeabilität des umgebenden Mediums zu erwarten ist. Ändert sich M_H , so läßt sich die physikalische Ursache angeben. M_B dagegen verhält sich ziemlich „sinnlos“. In gewissen Fällen bleibt M_B bei Änderung der Permeabilität der Umgebung konstant, obwohl sich Gründe dafür angeben lassen, weshalb sich das Moment ändern sollte, und umgekehrt ändert sich M_B mit μ , wenn kein Einfluß der Umgebung zu erwarten ist.

Genau dasselbe Verhalten werde ich an Stromkreisen nachweisen. Auch bei ihnen gibt nur der Quotient aus Drehmoment und H , also M_H , eine angemessene Beschreibung der physikalischen Vorgänge. Insbesondere bleibt M_H bei einer Änderung der Permeabilität des umgebenden Mediums konstant, wenn die den Strom liefernde Batterie dabei keine Arbeit leistet, abgesehen von der, die sich in Joulesche Wärme umsetzt. Jede Änderung von M_H läßt sich als Folge einer besonderen Arbeitsleistung der Batterie aufzeigen. Ganz im Gegensatz dazu ändert sich M_B , wenn die Batterie ohne Einfluß ist, und bleibt konstant, wenn die Batterie an dem Stromkreis etwas verändert, was sich durch eine zusätzliche Arbeitsleistung kundtut. M_B ist also keine Größe, die in sinnvoller Weise eine Eigenschaft des Stromkreises beschreibt. Auf Grund dieser Ausführungen wird dann das Verhalten eines ferromagnetischen Materials ohne weiteres verständlich sein. Bei atomaren magnetischen Momenten, seien es die Weißschen Bezirke in ferromagnetischen Materialien oder inneratomare Stromkreise, — also Stromkreise ohne Batterie, — bleibt stets M_H konstant, solange der physikalische Zustand der Materie nicht verändert wird. Daher ist die Richtung von \mathfrak{B} für das auftretende Drehmoment völlig belanglos.

Aus solchen Gründen heraus sollte man meines Erachtens die Größe M_H als Definition des magnetischen Momentes bevorzugen. Wallot, Mie, Sommerfeld und andere bevorzugen dagegen M_B aus Gründen der richtigen Dimension. Nach meiner Meinung ist die Dimension einer Größe im wesentlichen eine Kurzbeschreibung der Art, wie sie bei einer Messung auf die Grundgrößen zurückgeführt wird, ist also eine Beschreibung des Handwerkzeuges. Dieses sollte möglichst praktisch sein. Aber wann es das ist, wird von verschiedenen Physikern verschieden beurteilt werden. Da man in dem vorliegenden Falle leicht M_H und M_B auf Grund von Gl. (9) ineinander umrechnen kann, vermag ich nicht einzusehen, wieso die eine Dimension vor der anderen einen prinzipiellen Vorteil hat. Darauf soll aber zum Schluß noch einmal eingegangen werden. Das wesentliche Anliegen dieser Arbeit ist nicht die Frage der geeigneten Dimension des magnetischen Momentes.

2. Das magnetische Moment eines magnetisierten Körpers in einer permeablen Umgebung

Einen wertvollen Beitrag zur Klärung der physikalischen Vorgänge beim Eintauchen eines permanenten Magneten in ein permeables flüssiges Medium liefert

eine neuere Arbeit von Diesselhorst⁵⁾. Seine Rechnung geht aus von dem Ausdruck für die Maxwellschen Spannungen $\mathfrak{F}_{\text{magn}}$ des Magnetfeldes im Innern eines permeablen Mediums für eine Fläche mit dem Einheitsvektor \mathbf{n} in Normalenrichtung

$$\mathfrak{F}_{\text{magn}} = \mu\mu_0 \left[\mathfrak{H} (\mathbf{n} \cdot \mathfrak{H}) - \frac{1}{2} \mathfrak{H}^2 \mathbf{n} \right]. \quad (10)$$

Diesselhorst berechnet daraus das Drehmoment auf einen Magneten von der Gestalt eines Rotationsellipsoides, dessen Rotationsachse senkrecht zur Magnetisierung und senkrecht zur Richtung des äußeren Feldes steht. Das maximale Drehmoment im Vakuum sei D_{m0} . Im Vakuum ist also das magnetische Moment

$$M_{H0} = \frac{D_{m0}}{H_a} \text{ bzw. } M_{B0} = \frac{D_{m0}}{B_a} \quad (11)$$

mit

$$M_{H0} = \mu_0 M_{B0}. \quad (12)$$

In einem Medium der Permeabilität μ ergibt sich nach Diesselhorst [Gl. (35) u. (36) seiner Arbeit]

$$M_H = \frac{D_m}{H} = \lambda \mu M_{H0} \text{ bzw. } M_B = \frac{D_m}{B} = \lambda M_{B0}. \quad (13)$$

Darin bedeutet

$$\lambda = \frac{\mu_r N + 1 - N}{\mu_r N + \mu (1 - N)}. \quad (14)$$

μ_r ist die reversible Permeabilität des magnetischen Materials und N der Entmagnetisierungsfaktor. Der Berechnung liegt die Annahme zugrunde, daß die Magnetisierung in dem Bereich der Feldänderungen, welche im Innern des Magneten vorkommen, eine lineare Funktion von \mathfrak{H} ist. Das Vorkommen von μ_r in Gl. (13) beweist, daß ein Teil der Abhängigkeit des magnetischen Momentes von der Permeabilität der Umgebung daran liegt, daß sich mit μ auch das entmagnetisierende Feld im Innern des Magneten ändert. Um diesen trivialen Effekt auszuschließen, setze ich fortan einen ideal harten Magneten voraus, setze also $\mu_r = 1$. Dann ergibt sich

$$\lambda = \frac{1}{N + \mu (1 - N)}. \quad (15)$$

Es bleibt also eine von der Form abhängige Änderung übrig.

Die Ursache dafür ist nicht schwer zu erkennen. Jeder Magnet erzeugt in seiner Umgebung ein Eigenfeld \mathfrak{H}_e , welches im Innern zu der Magnetisierung entgegengerichtet ist und dort entmagnetisierendes Feld genannt wird. Beim Eintauchen des Magneten in das permeable Medium erzeugt dieses Feld in seiner Umgebung eine Magnetisierung, welche mit dem Magneten gekoppelt ist. Dreht man den permanenten Magneten, so dreht sich diese Magnetisierung mit. Da diese induzierte Magnetisierung bei einem quer zum äußeren Felde liegenden Magneten nicht die Richtung des äußeren Feldes hat, wirkt auch auf diese ein Drehmoment des äußeren Feldes. Wegen der Koppelung zwischen beiden wird dieses auf den Magneten übertragen. Wenn in einer Maschine eine Reihe von Rädern so miteinander gekoppelt sind, daß jede Drehung des ersten eine gleich große Drehung aller anderen hervorruft, so ist das am ersten Rad gemessene Drehmoment natürlich die Summe aller Drehmomente, die die äußeren Kräfte auf alle Räder zusammen ausüben. Wenn also überhaupt das magnetische Moment durch den Quotienten

⁵⁾ H. Diesselhorst, Ann. Physik. (IV) 3, 11 (1948).

aus dem Drehmoment und irgendeiner Feldgröße wie B oder H gegeben wird, so muß man bei der Berechnung dieses Quotienten die Summe der magnetischen Momente des permanenten Magneten und der in seiner Umgebung induzierten Momente erhalten. Das ist aber gerade der Fall, wenn man die Definition (8) zugrunde legt, also bei M_H , nicht dagegen bei M_B .

Der Beweis für diese Behauptung ist für einen Magneten von der Gestalt eines Ellipsoides mit Hilfe der Formeln von Diesselhorst leicht zu erbringen. Legt man die Definition der Magnetisierung mit Hilfe der Größe H zugrunde, so gilt

$$\mathfrak{B} = \mu_0 \mathfrak{H} + \mathfrak{J}_H, \quad (16)$$

also in einem Medium der Permeabilität μ

$$\mathfrak{J}_H = (\mu - 1) \mu_0 \mathfrak{H}. \quad (17)$$

Ich bezeichne mit M_{Ha} die Komponente des Volumenintegrals über \mathfrak{J}_H im Außenraum in Richtung des magnetischen Momentes des Magneten. Diese Richtung sei zugleich diejenige der x -Achse. Also folgt

$$M_{Ha} = \iiint_{\text{Außenraum}} \mathfrak{J}_{Hx} dV = (\mu - 1) \mu_0 \iiint_{\text{Außenraum}} H_{ex} dV. \quad (18)$$

Da das Eigenfeld des Magneten wirbelfrei ist, gilt bei Integration längs einer Parallelen zur x -Achse

$$\int_{-\infty}^{+\infty} H_{ex} dx = 0. \quad (19)$$

Denn im Unendlichen verschwindet das Eigenfeld proportional mit $1/r^3$. Ich kann also ohne Änderung des Integrals den Integrationsweg im Unendlichen zu einem geschlossenen Weg ergänzen und erhalte dann ein Linienintegral über einen geschlossenen Weg im wirbelfreien Feld. Durch Integration über y und z folgt aus (19)

$$\iiint_{\text{co-Raum}} H_{ex} dV = 0. \quad (20)$$

In Gl. (18) kann ich daher statt über den Außenraum auch über den Innenraum des Magneten integrieren und erhalte

$$M_{Ha} = -\mu_0 (\mu - 1) \iiint_{\text{Innenraum}} H_{ex} dV. \quad (21)$$

Das entmagnetisierende Feld im Innenraum des Magneten ist aber bei ellipsoidischer Gestalt homogen und hat nach Diesselhorst in Richtung der permanenten Magnetisierung unter unseren Annahmen (d. h. $\mu_r = 1$) den Wert (Gl. (19) bei Diesselhorst)

$$H_{ex} = -\frac{N}{N + \mu(1 - N)} \frac{M_{H0}}{\mu_0 V}. \quad (22)$$

Dabei habe ich die „Permanenz“ \mathfrak{J}_0 von Diesselhorst durch das magnetische Moment im Vakuum und das Volumen V des Magneten ausgedrückt und außerdem die Umrechnung auf die auf H bezogene Magnetisierung durchgeführt, während Diesselhorst die permanente Magnetisierung auf B als Feldgröße bezog, also im Innern des Magneten $\mathfrak{B} = \mu_0 (\mathfrak{H} + \mathfrak{J}_B)$ setzte. Man erhält daher für die x -Komponente des gesamten induzierten magnetischen Momentes im Außenraum

$$M_{Ha} = \frac{N(\mu - 1)}{N + \mu(1 - N)} M_{H0}. \quad (23)$$

Addiert man dazu M_{H_0} selbst, so erhält man

$$M_{H_A} + M_{H_0} = \frac{\mu}{N + \mu(1-N)} M_{H_0} = \mu \lambda M_{H_0} = M_H, \quad (24)$$

also gerade den Quotienten D_m/H , wie vorn behauptet. Hätte man dieselbe Rechnung mit der auf B bezogenen Magnetisierung und M_B durchgeführt, so wäre eine Diskrepanz zwischen dem totalen Moment und dem Quotienten D_m/B um einen Faktor $1/\mu$ aufgetreten.

Auf eine Schwierigkeit in diesem Beweis muß hier noch hingewiesen werden. Das dreifach unendliche Integral (20) ist nur bedingt konvergent. Das obige Resultat erhält man nur, wenn man in der angegebenen Weise erst über die x -Koordinate parallel zum magnetischen Moment und dann über die anderen Koordinaten integriert. Man erkennt das am besten, indem man das Volumenintegral zunächst über ein sehr großes endliches Volumen erstreckt, dessen Oberfläche der Einfachheit halber die Gestalt eines Rotationsellipsoides mit der x -Achse als Rotationsachse und den Halbachsen a und b habe. In genügend großem Abstand hat das Eigenfeld jedes in x -Richtung magnetisierten Körpers die Form $\mathfrak{S}_e = \text{grad } \frac{Cx}{r^3}$.

Damit ergibt sich im Fall $a > b$

$$\begin{aligned} \iiint_{\text{Ellipsoid}} H_{ex} dV &= 2\pi C \frac{a b^2}{\sqrt{a^2 - b^2}} \left\{ \ln \left(\frac{a}{b} + \sqrt{\left(\frac{a}{b} \right)^2 - 1} \right) - \frac{a}{\sqrt{a^2 - b^2}} \right\} \\ \iiint_{\text{Ellipsoid}} H_{ey} dV &= \iiint_{\text{Ellipsoid}} H_{ez} dV = 0. \end{aligned} \quad (25)$$

Beim Grenzübergang $a \rightarrow \infty$, $b \rightarrow \infty$ erhält man also nur dann null, wenn dabei $\frac{b}{a} \rightarrow 0$ geht, d. h. wenn erst $a \rightarrow \infty$ und dann $b \rightarrow \infty$ geht, wie es oben durch die angegebene Reihenfolge der Integrationen gewährleistet ist.

Die physikalische Ursache dieser Konvergenzschwierigkeit liegt an folgendem: Es gibt in Wirklichkeit kein unendlich ausgedehntes permeables Medium. Ist dessen Volumen zwar sehr groß, aber endlich, so ist im allgemeinen das Feld des Magneten in großer Entfernung nicht gleich einem Dipolfeld $\mathfrak{S}_e = \text{grad } \frac{Cx}{r^3}$, sondern unterscheidet sich davon um ein Zusatzfeld, welches von dem Einfluß der fernen Oberfläche des permeablen Mediums herrührt. Wenn diese Oberfläche die Gestalt eines Ellipsoids hat, ist dieses Zusatzfeld im Innern homogen, proportional dem Dipolmoment des magnetisierten Körpers und umgekehrt proportional dem Volumen des permeablen Mediums, ist also bei genügend ausgedehntem Medium ungeheuer klein. Bei Integration über das gesamte Volumen des permeablen Mediums liefert es aber einen endlichen Beitrag zum magnetischen Moment. Oben wurde die Wirkung eines homogenen Feldes \mathfrak{S}_a auf den Magneten betrachtet. Ein streng homogenes Feld reicht bis ins Unendliche. Obwohl also bei allen praktisch vorkommenden äußeren Feldern \mathfrak{S}_a , die sich nur über ein endliches Gebiet erstrecken, diese ungeheuer kleine und über ungeheuer ausgedehnte Räume verteilte Magnetisierung des Zusatzfeldes keine Rolle spielt, kann sie bei einem streng homogenen Feld von Einfluß sein. Durch die oben vorgeschriebenen Integrationsfolge bzw. durch die Vorschrift $b/a \rightarrow 0$ bei der Ausdehnung des ellipsoidischen Integrationsvolumens bis ins Unendliche, wird dieser physikalisch offenbar uninteressante Einfluß gerade ausgeschaltet. Denn wenn das permeable Medium in Richtung des Dipols eine viel größere Ausdehnung hat als senkrecht dazu, ver-

schwindet das von seiner Oberfläche herrührende Zusatzfeld. Bei der später durchgeführten allgemeineren Rechnung, bei welcher die Annahme eines streng homogenen äußeren Feldes \mathfrak{H}_a fallen gelassen wird, tritt diese Schwierigkeit nicht auf.

Es ist sehr lehrreich, das Zustandekommen der Gleichheit von M_H und $\frac{D_m}{H}$ in einigen Sonderfällen genauer zu betrachten. Ist der Entmagnetisierungsfaktor N des Magneten null, so ist $M_H = M_{H_0}$; der Quotient $\frac{D_m}{H}$ ändert sich also beim Eintauchen in ein permeables Medium nicht. In diesem Fall liefert das permeable Medium keinen Beitrag zum magnetischen Moment M_H . Das liegt nicht daran, daß das Eigenfeld des Magneten in diesem Fall im Außenraum keine Magnetisierung erzeugt, sondern sie ist in der Umgebung der Pole nahezu kugelsymmetrisch verteilt. Daher ist das Volumenintegral über eine Komponente der Magnetisierung im Außenraum gleich null. Legt man dagegen die Definition des magnetischen Momentes mit Hilfe von B zugrunde, also Gl. (7), so ändert sich, wie schon oft betont worden ist, M_B proportional mit $\frac{1}{\mu}$, ohne daß ein Grund für diese Änderung ersichtlich ist. Denn das innere entmagnetisierende Feld ist in diesem Fall unabhängig von der Permeabilität des umgebenden Mediums immer gleich null. Daher ändert sich der Zustand des permanent magnetisierten Materials auch dann nicht, wenn der Magnet eine von 1 verschiedene reversible Permeabilität besitzt. Daraus folgt, daß die Deutung von Westphal⁶⁾ für das Verhalten der Stabmagneten nicht zutreffend ist. Westphal betont, daß für ein longitudinales äußeres Feld ein ideal harter Stabmagnet im Innern eines permeablen Mediums genau so wirkt wie ein Vakuumlängsspalt. Der Zuwachs der Induktion B im Innern beim Anlegen eines äußeren longitudinalen Feldes \mathfrak{H}_a ist $\mu_0 \mathfrak{H}_a$. Daher meint Westphal, daß das Drehmoment auf den Magneten ebenso wie das Drehmoment auf eine stromdurchflossene Spule in einem Vakuumlängsspalt nur von dem Zuwachs der Induktion B im Innern abhinge. Tatsächlich ist aber das Drehmoment auf einen Stabmagneten, zum Unterschied von der Stromspule, auch bei einem beliebigen anderen Wert der reversiblen Permeabilität nur von H abhängig. Die Zunahme der Induktion im Innern des Magneten beim Hineinbringen in ein äußeres Feld steht in gar keinem Zusammenhang mit dem auftretenden Drehmoment.

Betrachten wir stattdessen eine magnetische Lamelle, so liegen die Verhältnisse gerade umgekehrt. In diesem Fall erzeugt das Eigenfeld des Magneten im Außenraum ein magnetisches Moment, welches gleich dem $(\mu - 1)$ -fachen seines eigenen Momentes im Vakuum ist. Denn derjenige Teil des Eigenfeldes, welcher zum magnetischen Moment der Lamelle entgegengerichtet ist, liegt im Innern der Lamelle und erzeugt beim Eintauchen in das permeable Medium keine zusätzliche Magnetisierung. Vor und hinter der Fläche der Lamelle hat das Eigenfeld die gleiche Richtung wie die permanente Magnetisierung, und daher muß das Gesamtmoment, auf welches es beim Drehmoment allein ankommt, größer werden. Die Definition mit H , Gl. (8), trägt diesem Umstand Rechnung. Die Definition (7) mit dem Vektor B liefert dagegen ein konstantes Moment und verschleiert diesen Tatbestand.

Es ist nach diesen Ausführungen zu erwarten, daß das Drehmoment des äußeren Feldes nicht nur bei ideal harten Magneten von ellipsoidischer Gestalt, sondern allgemein bei jedem Körper dem Vektorprodukt aus \mathfrak{H}_a und dem Volumenintegral

⁶⁾ W. Westphal, Physik. 12. Auflage 1947, S. 387.

der Magnetisierung über den Magneten und das permeable Medium in der Umgebung gleich ist. Das ist in der Tat auch der Fall. Wegen der oben erwähnten Konvergenzschwierigkeit will ich bei diesem allgemeinen Beweis auch noch die Annahme fallen lassen, daß das äußere Feld \mathfrak{H}_a streng homogen sei. Ich betrachte also einen beliebigen magnetisierten Körper mit dem Eigenfeld \mathfrak{H}_e in dem äußeren Feld \mathfrak{H}_a . Der Einfachheit halber sei angenommen, daß die Magnetisierung an der Oberfläche des Körpers nicht unstetig, sondern in einem beliebig steilen aber stetigen Übergang von dem Wert im Innern auf denjenigen im umgebenden Medium übergeht. Das äußere Feld \mathfrak{H}_a ist im Innern des magnetisierten Körpers quellen- und wirbelfrei. \mathfrak{H}_e ist dadurch festgelegt, daß es im ganzen Raum wirbelfrei ist und nur im Innern des magnetisierten Körpers Quellen besitzt, welche dort mit denen des Gesamtfeldes übereinstimmen. Für das Gesamtfeld $\mathfrak{H} = \mathfrak{H}_a + \mathfrak{H}_e$ gilt also in dem magnetisierten Körper und seiner näheren Umgebung

$$\text{rot } \mathfrak{H} = 0; \text{div } \mathfrak{H} = \text{div } \mathfrak{H}_e. \quad (26)$$

Da es für die Größe des Drehmomentes sicher belanglos ist, in welcher Weise das äußere Feld \mathfrak{H}_a erzeugt wird, sei angenommen, daß es von anderen Magneten herrührt, daß also im ganzen Raum $\text{rot } \mathfrak{H} = 0$ ist. Das Drehmoment des Feldes auf den magnetisierten Körper ist dann allgemein

$$\mathfrak{D}_{\text{mech}} = \iiint_0 [\mathbf{r} \mathfrak{H}_{\text{magn}}] df, \quad (27)$$

wobei das Integral über eine den ganzen Körper umschließenden Oberfläche O im Innern des umgebenden permeablen Mediums zu bilden ist. \mathbf{r} ist der Ortsvektor von dem Bezugspunkt, um den das Drehmoment gemessen werden soll, zum Flächenelement df . Unter Benutzung des Ausdruckes (10) für die Maxwellsche Spannung $\mathfrak{H}_{\text{magn}}$ läßt sich das Integral (27) in ein Volumenintegral umformen über das Volumen V im Innern von O

$$\mathfrak{D}_{\text{mech}} = \mu\mu_0 \iiint_V \text{div } \mathfrak{H}_e [\mathbf{r} \mathfrak{H}] dV. \quad (28)$$

Am einfachsten gelingt das, indem man (27) in Komponenten ausschreibt und dann auf jede Komponente einzeln den Gaußschen Integralsatz und Gl. (26) anwendet. Nun gilt aber

$$\iiint_V \text{div } \mathfrak{H}_e [\mathbf{r} \mathfrak{H}_e] dV = 0. \quad (29)$$

Denn bis auf den Faktor $\mu\mu_0$ ist dies Integral das Drehmoment bei Abwesenheit eines äußeren Feldes, welches natürlich verschwinden muß. Man kann es auch mathematisch einsehen, indem man \mathfrak{H}_e durch seine Quellen mit Hilfe der Poisson-schen Beziehung ausdrückt

$$\mathfrak{H}_e(\mathbf{r}_1) = -\text{grad}_{\mathbf{r}_1} \left\{ \frac{1}{4\pi} \iiint_V \frac{(\text{div } \mathfrak{H}_e)_2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} dV_2 \right\} = \frac{1}{4\pi} \iiint_V \frac{\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^3} (\text{div } \mathfrak{H}_e)_2 dV_2. \quad (30)$$

Setzt man dies in (29) ein, so erhält man ein sechsfaches Integral über zweimal das gleiche Volumen V mit einem in den Integrationsvariablen \mathbf{r}_1 und \mathbf{r}_2 antisymmetrischen Integranden, welches aus Symmetriegründen verschwindet. Also folgt

$$\mathfrak{D}_{\text{mech}} = \mu\mu_0 \iiint_V \text{div } \mathfrak{H}_e [\mathbf{r} \mathfrak{H}_a] dV. \quad (31)$$

Diesen Ausdruck hat Hallén⁷⁾ bereits hergeleitet. Da aber Hallén glaubte, das Drehmoment müsse von $\mathfrak{B}_a = \mu\mu_0 \mathfrak{H}_a$ abhängen, ist ihm die weitere Umformungsmöglichkeit entgangen. Da im Integrationsvolumen $\text{div } \mathfrak{H}_a = 0$ ist, ist die von dem magnetisierten Körper herrührende Induktion $\mathfrak{B}_e = \mathfrak{B} - \mathfrak{B}_a = \mathfrak{B} - \mu\mu_0 \mathfrak{H}_a$ ebenfalls quellenfrei*). Also folgt

$$\mathfrak{D}_{\text{mech}} = - \iiint_V \text{div} (\mathfrak{B}_e - \mu\mu_0 \mathfrak{H}_e) [\mathfrak{r} \mathfrak{H}_a] dV. \quad (32)$$

Da auf der Oberfläche des Integrationsvolumens im permeablen Medium $\mathfrak{B}_e - \mu_0 \mathfrak{H}_e = 0$ ist, kann man für diesen Ausdruck schreiben

$$\mathfrak{D}_{\text{mech}} = \iiint_V [(\mathfrak{B}_e - \mu\mu_0 \mathfrak{H}_e) \mathfrak{H}_a] dV + \iiint_V [\mathfrak{r} \mathfrak{f}_{\text{magn}}] dV. \quad (33)$$

Darin ist zur Abkürzung

$$\mathfrak{f}_{\text{magn}} = ((\mathfrak{B}_e - \mu\mu_0 \mathfrak{H}_e) \text{grad}) \mathfrak{H}_a \quad (34)$$

gesetzt worden.

Diese Umformung führt man am einfachsten auch in Koordinaten durch unter Beachtung der Tatsache, daß für jede stetige Funktion φ des Ortes auf Grund des Gaußschen Integralsatzes

$$\iiint_V \text{div} (\varphi (\mathfrak{B}_e - \mu\mu_0 \mathfrak{H}_e)) dV = 0$$

gilt.

$\mathfrak{f}_{\text{magn}}$ ist die Dichte der translatorischen Kraft, welche wegen der Inhomogenität des äußeren Feldes \mathfrak{H}_a auf den Magneten wirkt. Nun soll zwar \mathfrak{H}_a nicht streng homogen sein, sondern im Unendlichen genügend rasch gegen null gehen, aber die Inhomogenität im Volumen des magnetisierten Körpers sei so klein, daß man das von der Kraftdichte $\mathfrak{f}_{\text{magn}}$ herrührende Drehmoment vernachlässigen kann. Dann kann man den zweiten Summanden in (33) als klein streichen. Im ersten Integral zerlege ich

$$\mathfrak{B}_e - \mu\mu_0 \mathfrak{H}_e = \mathfrak{B}_e - \mu_0 \mathfrak{H}_e - (\mu - 1) \mu_0 \mathfrak{H}_e = \mathfrak{H}_e - (\mu - 1) \mu_0 \mathfrak{H}_e. \quad (35)$$

\mathfrak{H}_e ist die dem Eigenfeld entsprechende Magnetisierung, also die Gesamtmagnetisierung $\mathfrak{H} = \mathfrak{B} - \mu_0 \mathfrak{H}$, vermindert um die Magnetisierung $(\mu - 1) \mu_0 \mathfrak{H}_a$, welche das äußere Feld in einem überall homogenen Medium der Permeabilität μ erzeugen würde.

Nun ist zu beachten, daß das Volumenintegral über das Vektorprodukt $[\mathfrak{H}_e \mathfrak{H}_a]$ über den unendlichen Raum verschwindet. Denn wegen der Wirbelfreiheit von \mathfrak{H}_e kann man setzen $\mathfrak{H}_e = -\text{grad } \psi_e$ und daher

$$[\mathfrak{H}_e \mathfrak{H}_a] = -\text{rot} (\psi_e \mathfrak{H}_a) + \psi_e \text{rot } \mathfrak{H}_a. \quad (36)$$

Der zweite Summand rechts verschwindet. Integriert man eine Komponente des ersten Summanden zunächst über eine Fläche senkrecht zu dieser Komponentenrichtung, so läßt sich das Integral mit Hilfe des Stockesschen Satzes in ein Linienintegral über einen Umlauf im Unendlichen verwandeln und verschwindet daher, sofern das äußere Feld \mathfrak{H}_a im Unendlichen genügend rasch absinkt, was man durch

⁷⁾ E. Hallén, Transact. Roy. Inst. Techn. Stockholm, Nr. 6 (1947).

^{*)} μ bedeutet in dieser und in allen folgenden Formeln die Permeabilität des Mediums in der Umgebung des Magneten. μ ist also eine bestimmte Zahl, keine Funktion des Ortes.

geeignete Gestaltung der das äußere Feld erzeugenden Magneten immer erreichen kann. Daher erhält man

$$\begin{aligned} \mathfrak{D}_{\text{mech}} &= \iiint_V [\mathfrak{H}_e \mathfrak{H}_a] dV - (\mu - 1) \mu_0 \iiint_V [\mathfrak{H}_e \mathfrak{H}_a] dV \\ &= \iiint_V [\mathfrak{H}_e \mathfrak{H}_a] dV + (\mu - 1) \mu_0 \iiint_{\text{Volumen außerhalb } V} [\mathfrak{H}_e \mathfrak{H}_a] dV. \end{aligned} \quad (37)$$

Wenn man nun im Volumen außerhalb von V unter \mathfrak{H}_e diejenige Magnetisierung versteht, welche das Eigenfeld \mathfrak{H}_e des Magneten in einem unendlich ausgedehnten Medium der Permeabilität μ erzeugen würde, so erhält man

$$\mathfrak{D}_{\text{mech}} = \iiint_{\infty\text{-Raum}} [\mathfrak{H}_e \mathfrak{H}_a] dV. \quad (38)$$

Es gilt demnach der folgende allgemeine Satz:

Ist ein magnetisierter Körper im Innern eines homogenen flüssigen Mediums der Permeabilität μ einem wirbelfreien äußeren Feld \mathfrak{H}_a ausgesetzt, welches über das Volumen des Körpers hinweg als homogen angesehen werden kann, so ist das Drehmoment gleich dem Volumenintegral über das Vektorprodukt $[\mathfrak{H}_e \mathfrak{H}_a]$ über den unendlichen Raum. \mathfrak{H}_e ist dabei im Innern des magnetisierten Körpers gleich der totalen Magnetisierung $\mathfrak{H} = \mathfrak{B} - \mu_0 \mathfrak{H}$, vermindert um die Magnetisierung $(\mu - 1) \mu_0 \mathfrak{H}_a$, welche das äußere Feld dort im ungestörten homogenen Medium erzeugen würde, und außerhalb gleich der Magnetisierung, die das Eigenfeld des Magneten im überall ungestörten homogenen Medium hervorrufen würde.

Die Wirbelfreiheit von \mathfrak{H}_a muß man nur aus Konvergenzgründen verlangen. Man kann statt dessen auch \mathfrak{H}_a als homogen im unendlichen Raum voraussetzen und vorschreiben, daß das Volumenintegral über \mathfrak{H}_e in der bei Gl. (20) angegebenen Weise zu bilden ist. Auch dann ist die für den Beweis notwendige Bedingung

$$\iiint_{\infty\text{-Raum}} [\mathfrak{H}_e \mathfrak{H}_a] dV = 0 \text{ erfüllt.}$$

Hallén ist zu diesem allgemeinen Schluß nicht gelangt, weil er in der Gl. (31) für das Drehmoment den Faktor $\mu \mu_0$ zu \mathfrak{H}_a zog, um die äußere Induktion \mathfrak{H}_a auftreten zu lassen. Dann bleibt bei der entsprechenden Umformung ein Oberflächenintegral übrig, das nur im Vakuum verschwindet, und dessen Bedeutung unklar bleibt.

Es sei darauf hingewiesen, daß ein ganz entsprechendes Gesetz auch für polarisierte Körper im elektrostatischen Feld gilt. In der ganzen Rechnung wurde ja nur Gebrauch gemacht von dem Ausdruck (10) für die Maxwellsche Spannung im Magnetfeld, der Gleichung $\text{rot } \mathfrak{H} = 0$ und $\text{div } \mathfrak{B} = \text{div } (\mu_0 \mathfrak{H} + \mathfrak{H}) = 0$. Im elektrischen Feld lautet der Ausdruck für die Maxwellsche Spannung

$$\mathfrak{F}_{\text{elektr}} = \varepsilon \varepsilon_0 \left\{ \mathfrak{E} (\mu \mathfrak{E}) - \frac{1}{2} \mathfrak{E}^2 \mu \right\} \quad (38)$$

also analog zu (10), wenn man \mathfrak{H} durch \mathfrak{E} , μ_0 durch ε_0 und μ durch ε ersetzt. Fehlen wahre elektrische Ladungen, so ist auch die der Größe \mathfrak{B} entsprechende Größe $\mathfrak{D} = \varepsilon_0 \mathfrak{E} + \mathfrak{P}$ quellenfrei. Also bleibt die ganze Rechnung richtig, wenn man außer den obigen Ersetzungen noch \mathfrak{B} durch \mathfrak{D} und \mathfrak{H} durch die Polarisation \mathfrak{P} ersetzt. Man erhält also ein ganz analoges Gesetz für das elektrische Feld wie oben, man hat nur die Worte Permeabilität durch Dielektrizitätskonstante, magne-

tisches Feld \mathfrak{H}_a durch elektrisches Feld \mathfrak{E}_a und Magnetisierung durch Polarisation zu ersetzen und hinzuzufügen, daß keine wahren elektrischen Ladungen vorhanden sein dürfen. Im magnetischen Fall erübrigt sich dieser Zusatz, weil es magnetische Ladungen nicht gibt. Auf diese Analogie zwischen elektrostatischem und magnetostatischem Feld komme ich noch zurück.

3. Das magnetische Moment einer Stromschleife

Bei einer ebenen Stromschleife mit dem Strom I und der Fläche F liegen die Verhältnisse genau so wie bei einem magnetisierten Körper, wie im Folgenden gezeigt werden soll. In diesem Fall folgt aus den Definitionen (7) und (8)

$$M_B = IF \quad (40)$$

und

$$M_H = \mu\mu_0 IF. \quad (41)$$

Die einfache Formel (40) scheint zunächst für die Definition (7) mit dem Vektor \mathfrak{B} zu sprechen und ist deswegen oft bevorzugt worden. Gl. (41) erscheint dagegen kompliziert, weil sie die Permeabilität des umgebenden Mediums enthält. Aber nach den früheren Überlegungen muß man gerade diese Tatsache, daß (40) die Permeabilität μ nicht enthält, als einen Grund gegen diese Formel anführen. Denn ein Stromkreis mit konstantem Strom erzeugt beim Eintauchen in ein permeables Medium durch sein Eigenfeld eine zusätzliche Magnetisierung. Wenn das Drehmoment pro Einheit des magnetischen Momentes beim Eintauchen ins permeable Medium konstant bleibt, muß das Drehmoment auf den Stromkreis insgesamt zunehmen, weil eben das Drehmoment auf die magnetisierte Materie zu dem Drehmoment auf den Stromkreis allein hinzukommt. Diesem Umstand wird richtig Rechnung getragen, wenn man H als diejenige Feldgröße auffaßt, welche für das Drehmoment bestimmend ist, denn M_H nimmt bei konstantem Strom in einem permeablen Medium gerade um soviel zu, wie das gesamte magnetische Moment in dem permeablen Medium beträgt.

Um das zu beweisen, führe ich ein Koordinatensystem ein, dessen x -Achse auf der Fläche des Stromkreises senkrecht steht, und bilde das Volumenintegral über die x -Komponente der Magnetisierung $\mathfrak{H}_e = (\mu - 1)\mu_0 \mathfrak{H}_a$ im Außenraum des Stromkreises. Dabei sei wieder \mathfrak{H}_a das Eigenfeld der Stromschleife. Ich bilde zunächst bei festem y und z das Integral $\int_{-\infty}^{+\infty} H_{ex} dx$. Dies ist gleich dem Linienintegral über \mathfrak{H}_e längs einer Parallelen zur x -Achse. Da \mathfrak{H}_e im Unendlichen wie $1/r^3$ abfällt, kann man das Integral ohne Fehler durch einen Kreis im Unendlichen zu einem geschlossenen Integral schließen und erhält

$$\int_{-\infty}^{+\infty} H_{ex} dx = \begin{cases} I, & \text{falls die Parallele zur } x\text{-Achse durch die Fläche des Stromkreises innen hindurchgeht,} \\ 0, & \text{wenn die Parallele den Stromkreis verfehlt.} \end{cases} \quad (42)$$

Integration über y und z liefert also bei einem Stromkreis mit vernachlässigbar kleinem Drahtquerschnitt

$$\iiint_{\infty\text{-Raum}} H_{ex} dV = IF. \quad (43)$$

Dabei ist wieder, genau wie bei Gl. (20), aus Konvergenzgründen die angegebene Integrationsfolge zu beachten. Also ist der Beitrag des permeablen Mediums

zum magnetischen Moment des Stromkreises

$$M_{H_0} = (\mu - 1) \mu_0 IF. \quad (44)$$

Dieses Moment kommt zu dem Moment $M_{H_0} = \mu_0 IF$ des Stromkreises im Vakuum hinzu, wenn man ihn bei konstantem Strom in ein permeables Medium hineinbringt. Das Gesamtmoment steigt also gerade auf das μ -fache an.

Das Zustandekommen dieser Zunahme des Drehmomentes auf einen Stromkreis bei einer Erhöhung von μ in einem konstanten Magnetfeld \mathfrak{H}_a kann man sich modellmäßig deutlich veranschaulichen, wenn man eine Stromschleife im Vakuum betrachtet, in deren Zentrum sich als Ersatz für das permeable Medium eine einzelne, frei drehbare Magnetnadel befindet. Ist der Strom in der Schleife null, so übt das äußere Feld auf die Nadel kein Drehmoment aus. Beim Einschalten des Stromes I wird die Magnetnadel aus der Richtung des äußeren Feldes herausgedreht und erfährt nun ein Drehmoment. Nach dem Satz von Actio gleich Reactio muß dieses Drehmoment zurückwirken auf den Stromkreis, der das Herausdrehen verursacht. In diesem Fall bewirkt das Magnetfeld der Magnetnadel diese Übertragung und erzeugt das zusätzliche Drehmoment auf die Stromschleife, welches zu dem direkten Drehmoment des äußeren Feldes hinzukommt. Auf die Art der Kopplung kommt es aber dabei offenbar gar nicht an. Bei einem wirklichen permeablen flüssigen Medium wird die Kraftwirkung zum Teil durch hydrostatische Drucke übertragen, zum Teil durch das Feld der magnetisierten Flüssigkeit. Die Aufteilung in diese beiden Anteile hängt von der Querschnittsform des Drahtes ab.

In allen Fällen aber, bei einem magnetisierten Körper und bei einer Stromschleife, ist das auftretende Drehmoment gleich dem Vektorprodukt aus H mal der Summe aller magnetischen Momente, welche sich bei einer Drehung gemeinsam drehen. Ein Teil von diesen besteht in allen Fällen aus dem magnetischen Moment, welches das Eigenfeld der betrachteten Körper in der Umgebung induziert. Es kann daher auch nicht zweifelhaft sein, wie das am Anfang erwähnte Verhalten der Ferromagnetika zu erklären ist. Einen einzelnen Elektronenspin kann man dabei nicht betrachten, weil er durch starke nichtmagnetische Austauschkräfte an seine Nachbarn gekoppelt ist. Bei einem ganzen Weißschen Bezirk kann man aber angenähert diese Wechselwirkung als klein vernachlässigen. Für das auf ihn wirkende Drehmoment ist die Richtung von \mathfrak{H} maßgebend, genau wie bei allen anderen magnetisierten Körpern. Es ist also offenbar physikalisch unrichtig, wenn man den Vektor \mathfrak{B} als die Ursache der magnetischen Wirkung auf die Materie ansehen wollte.

4. Das Eigenfeld von Magneten und Stromschleifen in verschiedenen Medien

Statt durch das Drehmoment in einem äußeren Feld kann man eine relative Messung verschiedener magnetischer Momente auch durch Vergleich ihrer Eigenfelder in großem Abstand durchführen. Ich sehe also jetzt von der Anwesenheit eines äußeren Feldes ab und denke mir statt dessen in großem Abstand irgendein magnetisches Feldmeßgerät, z. B. ein Magnetometer aufgestellt. Wenn man mit einer solchen Anordnung die Änderung des magnetischen Momentes infolge Änderung der Permeabilität des Mediums in der Umgebung des Magneten messen will, darf man selbstverständlich in der Umgebung des Magnetometers keine Änderung vornehmen. Das wäre bei allen derartigen Messungen ein grober Meßfehler, weil dadurch die Empfindlichkeit des Magnetometers geändert werden könnte. Das Magnetometer soll sich also stets im Vakuum befinden. Ob es auf

B oder H anspricht, ist völlig belanglos. In großem Abstand von ihm befindet sich der zu untersuchende Magnet und um ihn herum ein Gefäß, dessen Durchmesser zwar groß gegen die Abmessungen des Magneten sei, aber sehr klein gegen den Abstand vom Magnetometer. Damit die Oberfläche des permeablen Mediums keine zusätzliche Feldverzerrung bewirkt, muß das Gefäß in Richtung des Magneten sehr viel ausgedehnter sein als senkrecht dazu. Ist das Gefäß zunächst evakuiert, so tritt am Magnetometer ein gewisser Ausschlag α_0 auf. Füllt man ein permeables Medium mit der Permeabilität μ in das Gefäß, so ändert sich der Ausschlag α , weil sich das magnetische Moment des Magneten ändert. Da aber der Ausschlag des Magnetometers in dieser Anordnung proportional dem Volumenintegral über die Magnetisierung in dem ganzen Gefäß ist, ändert sich der Ausschlag genau so wie die Größe M_H und anders als die Größe M_B . Bei einem permanenten Magneten von der Gestalt eines Rotationsellipsoides gilt also $\alpha = \lambda \mu \alpha_0$. Ersetzt man den magnetisierten Körper durch eine Stromschleife und hält dessen Stromstärke beim Einfüllen des permeablen Mediums konstant, so steigt der Magnetometerausschlag um den Beitrag des Feldes, welchen das magnetisierte Medium am Magnetometerort hervorruft, also gerade auf das μ -fache, genau wie M_H , anders als M_B .

Bei dieser Betrachtungsweise kann man die Anschauung, das magnetische Moment des Stromkreises sei in dem permeablen Medium genau so groß wie im Vakuum, nahezu ad absurdum führen. Betrachte ich eine ganz lange dünne Spule mit n Windungen und dem Querschnitt F , so ist im Vakuum der Magnetometerausschlag proportional nIF . Führt man nun das permeable Medium zunächst nur in das Innere der Spule ein, so wächst der Magnetometerausschlag, weil das magnetische Moment des Spulenkernes hinzukommt. Wenn die Spule sehr lang und dünn ist, so daß man das entmagnetisierende Feld im Innern des Kernes vernachlässigen kann, wächst das magnetische Moment gerade auf das μ -fache an. Wenn man nach völligem Ausfüllen des Innenraumes der Spule noch außen weiteres Material der gleichen Permeabilität wie im Kern hinzufügt, ändert sich nichts Wesentliches mehr. Wenn man das Material nicht kugelsymmetrisch um die Pole der Spule herum verteilt, kann man zwar noch beim Vermehren des Materials zwischendurch den Magnetometerausschlag vergrößern oder verkleinern, weil sich das magnetische Moment ändert. Wenn aber überall die Oberfläche des permeablen Mediums einen gegen die Spulenabmessungen großen Abstand von der Spule hat, und in Richtung der Spule sehr viel ausgedehnter ist als senkrecht dazu, ist der Magnetometerausschlag wieder genau so groß wie bei völlig ausgefülltem Innenraum der Spule und μ -mal größer als im Vakuum. Da man aber einer Spule mit einem Kern der Permeabilität μ eindeutig ein μ -mal größeres magnetisches Moment zuordnen muß als ohne Kern, kann man nicht umhin, auch einer Spule in einem sehr ausgedehnten permeablen Medium dieses Moment zuzusprechen. Dann aber scheidet der Ausdruck $M_B = nIF$ als Definition des magnetischen Momentes aus, weil diese Formel diese Zunahme nicht zum Ausdruck bringt.

5. Die Definition der magnetischen Feldstärke \mathfrak{H}

Da es also zwei unabhängige Methoden gibt, das magnetische Moment M_H zu messen, nämlich einmal mit Hilfe des Drehmomentes in einem äußeren Felde \mathfrak{H}_a und andererseits durch eine Relativmessung seines Feldes in großem Abstand, kann man natürlich beide kombinieren und gelangt damit zu einer vom Oerstedtschen Gesetz unabhängigen Definition der zweiten magnetischen Feld-

größe, welche ich aus Dimensionsgründen vorübergehend mit \bar{S} bezeichnen will. Man erhält also:

1. Definitionsgleichung von \mathfrak{B} : Kraftdichte \mathfrak{f} auf einen stromdurchflossenen Leiter im magnetischen Feld:

$$\mathfrak{f} = [j \mathfrak{B}] \quad (j = \text{Stromdichte}).$$

2. Definitionsgleichung von \bar{S} : Drehmoment $\mathfrak{D}_{\text{mech}}$ des Feldes \bar{S} auf den Träger des magnetischen Momentes \mathcal{M}_H :

$$\mathfrak{D}_{\text{mech}} = [\mathcal{M}_H \bar{S}]. \quad (45)$$

Eine Vergleichsmessung des magnetischen Momentes des benutzten Trägers mit einem Normalkörper läßt sich folgendermaßen ausführen: Man mißt in großem Abstand von beiden Körpern mit irgendeinem Feldmeßgerät ihre Eigenfelder. Die Momente verhalten sich bei gleicher Richtung der Momente wie ihre Beträge.

Will man Messungen von \bar{S} in einem permeablen Medium durchführen, so muß man beachten, daß jeder Magnet beim Eintauchen ins permeable Medium sein Moment ändern kann. Man muß also den Träger des magnetischen Momentes beim Vergleich seines Momentes mit dem Normalkörper in dem permeablen Medium aufhängen. Das Feldmeßgerät muß aber, wie betont wurde, außerhalb und in großem Abstand von der Oberfläche des permeablen Mediums bleiben. Damit beim Übergang von dem endlichen Volumen des permeablen Mediums zum unendlich ausgedehnten Medium, in dem das Feld durch Messung des Drehmomentes gemessen werden soll, das Eigenfeld des Magneten und damit sein magnetisches Moment nicht verändert wird, muß das Gefäß mit dem Träger des magnetischen Momentes in Richtung des Momentes sehr viel ausgestreckter sein als senkrecht dazu. Bei allen Messungen des Drehmomentes muß natürlich ausgeschlossen werden, daß die magnetische Influenz, also die Änderung des magnetischen Momentes des Trägers durch das zu messende Feld, einen Einfluß ausübt, genau so wie man bei Messungen des elektrischen Feldes den Einfluß der elektrischen Influenz ausschalten muß. Hier erreicht man das am einfachsten, indem man den Träger des Momentes rotationssymmetrisch macht um die Achse, um die man das Drehmoment mißt.

Einheit und Dimension der so definierten Größe \bar{S} hängt natürlich davon ab, welchem Körper man die Einheit des magnetischen Momentes zuschreiben will und welche Dimension man dieser Einheit geben will. Da die Momente von Stromschleifen im Vakuum proportional IF sind, kann man vorschreiben, daß die Dimension des magnetischen Momentes Stromstärke mal Fläche sein soll. Dann ist die Größe \bar{S} identisch mit $\mu_0 \bar{S}$, auch im Innern von permeabler Materie. \bar{S} hat dann die Dimension Spannung mal Zeit durch Fläche, welche Mie, Sommerfeld und andere der magnetischen Feldstärke gerne zuschreiben möchten. Erklärt man als magnetisches Moment eines Stromkreises im Vakuum die Größe $\mu_0 IF$, so wird \bar{S} mit der durch das Oerstedtsche Gesetz in der Form (1) erklärten Größe S identisch. Für beide Festsetzungen lassen sich Gründe anführen. Wer allerdings in der Konstanten μ_0 nicht nur eine formale Umrechnungskonstante sieht, sondern eine Eigenschaft des Vakuums, wird die zweite Festsetzung $\mathcal{M}_H = \mu_0 IF$ bevorzugen müssen, weil dann in einem permeablen Medium überall die relative Permeabilität μ als Faktor zu μ_0 hinzutritt, während bei der ersten Festsetzung μ sozusagen „verkehrt“ steht. Am meisten würde ich persönlich es begrüßen, wenn man

dem magnetischen Moment eine eigene Einheit und Dimension erteilen würde, also zu einem Maßsystem mit 5 Grundgrößen übergeht. Natürlich hätte das zur Folge, daß bei Einführung der Größe \bar{H} statt H in den Maxwellschen Gleichungen ein neuer, dimensionsbehafteter Faktor auftritt, also die einfache Gestalt (1) verloren geht. Es hätte aber den unschätzbaren Vorteil, daß man alle absoluten Maßsysteme durch spezielle Wahl der drei Konstanten ϵ_0 , μ_0 und dieser neuen Konstanten in die allgemeine Schreibweise einbeziehen kann. In einem solchen Maßsystem hätten die alten absoluten Einheiten wieder ihren legitimen Platz. Das wäre meines Erachtens deshalb besonders zu begrüßen, weil sich die überwiegende Anzahl aller Arbeiten über die magnetischen Eigenschaften der Materie bei Magnetisierungsangaben nicht der sogenannten technischen Einheiten bedienen, sondern der alten absoluten Einheiten.

Das wesentliche Anliegen dieser Arbeit ist aber nicht die Dimensionsfrage, sondern die Herausstellung der Tatsache, daß man nach dem oben angedeuteten Meßverfahren, welches dem Gaußschen Verfahren sehr ähnlich ist, eine zu H proportionale Größe mißt, nicht B . Die Größe H ist damit auf Kraftwirkungen zurückgeführt. Sie verdient ihren Namen „magnetische Feldstärke“ mit vollem Recht. H bestimmt die Kraftwirkungen auf die Materie, nicht B . H ist diejenige Größe, die im magnetostatischen Feld die gleiche Rolle spielt wie die elektrische Feldstärke E im elektrostatischen Feld. Das geht aus der oben angegebenen Definition von H oder \bar{H} ganz klar hervor. Ersetzt man dort nämlich überall das Wort magnetisch durch elektrisch, benutzt also statt eines Magnetometers ein elektrisches Feldmeßgerät und statt eines magnetisierten Körpers oder einer Stromschleife einen polarisierten Körper oder einen Kondensator, so liefert das angegebene Meßverfahren die elektrische Feldstärke. Daß diese Aussage hinsichtlich eines elektrisch polarisierten Körpers zutreffend ist, folgt unmittelbar aus dem vorn bewiesenen Satz. Das Drehmoment, welches ein Kondensator in einem flüssigen Dielektrikum erfährt, ist gleich dem Vektorprodukt aus der elektrischen Feldstärke E mal dem Vektor von dem Schwerpunkt der negativen Ladung zu dem der positiven, multipliziert mit der Kondensatorladung. Die Anzeige eines elektrischen Feldmeßgerätes in großem Abstand ist im Vakuum offenbar auch der Kondensatorladung mal dem Schwerpunktsabstand proportional. In einem flüssigen Dielektrikum gilt das aber auch. Denn das unendliche Volumenintegral über jede Komponente der elektrischen Polarisation im Dielektrikum verschwindet bei Beachtung der vorn genannten Integrationsfolge. In einem homogenen Dielektrikum ist dieses nämlich proportional dem Volumenintegral über eine Komponente des elektrischen Eigenfeldes des Kondensators, erstreckt über das Volumen des Dielektrikums. Da beim Kondensator im Innern der Platten kein elektrisches Feld vorhanden ist, kann man stattdessen das Volumenintegral auch über den unendlichen Raum erstrecken. Dann aber erkennt man sofort, daß dies Integral verschwindet, da es ein Volumenintegral ist über eine Komponente eines wirbelfreien Vektors, der im Unendlichen proportional mit $1/r^3$ verschwindet. Dies ist nach Gl. (20) gleich null, wenn man erst über die Koordinatenrichtung des elektrischen Momentes integriert und dann über die anderen Richtungen. Während man also für E und H Meßverfahren angeben kann, die sich nur durch Auswechslung der Worte magnetisch und elektrisch unterscheiden, dürfte es schwer fallen, eine ähnlich gleichlautende gemeinsame Definition für E und B zu geben. Da B definiert ist durch die Kraft auf den elektrischen Strom, also im Grunde durch die

Kraft auf das bewegte Elektron, muß man die Induktion \mathfrak{B} als einen Teil der elektrischen Feldstärke ansehen. Ein bewegtes Elektron erfährt eine Kraft gleich dem Produkt aus seiner Ladung mal derjenigen elektrischen Feldstärke, welche der mit dem Elektron mitbewegte Beobachter feststellen würde. Diese elektrische Feldstärke für den mitbewegten Beobachter ist von derjenigen des ruhenden Beobachters verschieden um einen Betrag, welcher wegen des Induktionsgesetzes von der Induktion \mathfrak{B} des ruhenden Beobachters abhängt. Die Definitionsgleichung für \mathfrak{B} und das Induktionsgesetz sind ihrem Wesen nach identisch. Deshalb erscheint mir der Name Induktion für \mathfrak{B} besonders glücklich. Die neuerdings vorgeschlagene Umbenennung, der Größe \mathfrak{B} den Namen magnetische Feldstärke zu geben, ist meines Erachtens nach abzulehnen, nicht nur deshalb, weil sie große Verwirrung stiften würde, ist doch die überwiegende Anzahl der Lehrbücher mit anderer Bezeichnung geschrieben, sondern auch deshalb, weil sie dazu angetan ist, falsche Vorstellungen zu erwecken.

Wenn es magnetische Ladungen gäbe, wäre die Frage sicherlich nicht problematisch, weil man dann als magnetische Feldstärke diejenige Feldgröße bezeichnen würde, die gleich der Kraft dividiert durch die magnetische Ladung ist. Selbstverständlich befindet man sich mit der Fiktion einer magnetischen Ladung im Bereich der Hypothese, und in diesem Land kann man sich vielerlei physikalische Gesetze ausdenken. Aber soviel kann man doch feststellen: Wenn es magnetische Ladungen gäbe, und wenn für diese ein Erhaltungssatz gilt, wie es bei den elektrischen Ladungen der Fall ist, so folgt allein aus dem Energiesatz, daß die Kraft pro magnetische Ladung proportional zu \mathfrak{H} sein muß und nicht proportional zu \mathfrak{B} . Denn wenn ich das magnetische Feld durch einen permanenten Magneten erzeuge, muß sicher die Arbeit bei Bewegung der magnetischen Ladung auf einem geschlossenen Weg gleich null sein, wenn der Energiesatz gelten soll. Bei einem Stromkreis und seinem Feld kann man so nicht schließen, weil dort die Batterie, die den Strom liefert, beim Herumführen der magnetischen Ladung Arbeit leisten könnte. Bei einem permanenten Magneten ist das ausgeschlossen. Also muß auch das Umlaufintegral des Quotienten aus der Kraft und der magnetischen Ladung verschwinden, solange keine makroskopischen Ströme vorhanden sind. Das ist aber nur bei \mathfrak{H} und nicht bei \mathfrak{B} der Fall. Man muß also entweder den Energiesatz oder den Satz von der Erhaltung der magnetischen Ladung aufgeben, wenn man, wie es Sommerfeld in seinem Lehrbuch⁶⁾ versucht, die Induktion \mathfrak{B} als Kraft dividiert durch die magnetische Ladung bezeichnen will.

Es ist sehr lehrreich, in welcher Weise Hallén⁵⁾ in seiner neueren Arbeit es zu begründen sucht, daß die Kraft auf die magnetische Ladung durch \mathfrak{B} gegeben sein müsse. Er beweist zu diesem Zweck, daß auf einen magnetisierten Körper mit dem Eigenfeld \mathfrak{H}_a in einem beliebigen äußeren Feld \mathfrak{H}_a die Kraft

$$\mathfrak{K} = \mu\mu_0 \iiint \mathfrak{H}_a \operatorname{div} \mathfrak{H}_a dV \quad (46)$$

ausgeübt wird, sofern sich rund um den Magneten ein homogenes flüssiges Medium der Permeabilität μ befindet. \mathfrak{H}_a ist dabei die quellen- und wirbelfreie Fortsetzung des äußeren Feldes ins Innere des Magneten. Wenn man nun einen langen dünnen Stabmagneten betrachtet, dessen Eigenfeld nur an den Enden, den Polen, Quellen besitzt und das äußere Feld \mathfrak{H}_a so wenig inhomogen ist, daß es über das Polgebiet

⁵⁾ A. Sommerfeld, Vorlesungen Bd. III, 48 (1948).

⁶⁾ E. Hallén, Transact. Roy. Inst. Techn. Stockholm, Nr. 6, 17 (1937).

des Stabmagneten hinweg als konstant anzusehen ist, kann man in der Tat die Gesamtkraft auf den Magneten als Summe der Einzelkräfte auf die beiden Pole darstellen; für die Einzelkraft gilt dann

$$\mathfrak{A}_1 = Q_m \mathfrak{A}_a, \quad (47)$$

wobei die magnetische Ladung erklärt ist durch

$$Q_m = \iiint_{\text{Polgebiet}} \operatorname{div} \mathfrak{S}_e dV. \quad (48)$$

Diese Einführung der magnetischen Ladung durch Sommerfeld 1936 ist offenbar eine neue Definition, die sich von der Einführung der Polstärke in den älteren Lehrbüchern unterscheidet. Dort wird die Polstärke erklärt durch die Kraft im Vakuum, und außerdem wird in Analogie zur Elektrostatik, oft unausgesprochen, vorausgesetzt, daß für diese magnetische Ladung ein Erhaltungssatz gilt. Die durch Gl. (48) definierte magnetische Ladung verletzt aber den Erhaltungssatz. Bei einem langen dünnen Stabmagneten ist sie im Innern eines permeablen Medium gerade um den Faktor μ kleiner als im Vakuum. Bei sehr langen dünnen Stabmagneten — und nur mit diesen wird in den älteren Einführungen der Magnetostatik operiert, — ist dagegen die Größe

$$\bar{Q}_m = \mu \mu_0 \iiint_{\text{Polgebiet}} \operatorname{div} \mathfrak{S}_e dV \quad (49)$$

eine Konstante. Mit dieser Größe gilt

$$\mathfrak{A}_1 = \bar{Q}_m \mathfrak{A}_a. \quad (50)$$

\bar{Q}_m ist diejenige Größe, welche sich in der Magnetostatik genau so verhält wie eine wahre Ladung in der Elektrostatik. Die von Hallén benutzte Ladungsgröße Q_m verhält sich dagegen wie die sogenannte „freie Ladung“ in der Elektrostatik, das Volumenintegral über $\operatorname{div} \mathfrak{E}$. Auch diese freie Ladung ist mit der Dielektrizitätskonstanten des umgebenden Mediums veränderlich, ohne daß dabei Leitungsströme auftreten. Wenn man also versuchen will, die Formeln der Magnetostatik aus der Analogie mit der Elektrostatik zu entwickeln, so muß man die die Größe \bar{Q}_m für das Ende sehr langer dünner Stabmagnete als Analogon zur wahren elektrischen Ladung ansehen. In dem Coulombschen Gesetz für die Ladungen \bar{Q}_m steht die Permeabilität μ im Nenner, wie in den älteren Darstellungen der Magnetostatik richtig in Analogie zur Elektrostatik gefolgert wurde, wenn auch der Beweis dafür, wie Hallén betont, in der Regel nicht gegeben worden ist. Bei der durch (48) definierten „freien“ magnetischen Ladung steht dagegen die Permeabilität im Zähler. Auch in der Elektrostatik würde bei Einführung der freien elektrischen Ladung, also dem Volumenintegral über $\operatorname{div} \mathfrak{E}$ über den geladenen Körper, im Coulombschen Gesetz die Dielektrizitätskonstante in den Zähler rücken. Es braucht wohl heute nicht mehr festgestellt zu werden, daß eine Einführung in die Magnetostatik mit Hilfe fiktiver Einzelpole an den Enden langer dünner Stabmagneten wenig beweiskräftig ist. Daß man aber widerspruchsfrei auch ohne diesen Begriff einen systematischen Aufbau unter Verwendung der technischen Definitionsweise durchführen kann und trotzdem an \mathfrak{S} als der „magnetischen Feldstärke“ und der dementsprechenden Definition des magnetischen Momentes festhalten kann, beweist das bekannte Lehrbuch von Pohl.

6. Die Analogie zwischen elektrostatischem und magnetostatischem Feld

In den vorhergehenden Überlegungen habe ich wiederholt davon Gebrauch gemacht, daß eine enge Analogie zwischen Elektrostatik und Magnetostatik besteht, wobei sich \mathcal{E} zu \mathcal{H} , \mathcal{D} zu \mathcal{B} , ϵ zu μ und ϵ_0 zu μ_0 analog verhält. Diese Analogie beruht darauf, daß der Ausdruck für die Maxwell'schen Spannungen im elektrischen und magnetischen Feld in diesem Sinne analog gebaut ist, und daß bei Abwesenheit von makroskopischen Ladungen und Strömen \mathcal{D} und \mathcal{B} quellenfrei sind, \mathcal{E} und \mathcal{H} wirbelfrei. Diese Analogie ist also mathematisch begründet. Die in der Elektrostatik und Magnetostatik durchgeführten Rechnungen sind im Grunde nicht nur analoge, sondern mathematisch identische Überlegungen, mit verschiedenen Buchstaben geschrieben. Daher sind die darauf aufgebauten Analogieschlüsse absolut sicher. Die Analogie erstreckt sich auch auf das Verhalten permanent polarisierter oder magnetisierter Körper, wobei die Polarisation \mathcal{P} der Magnetisierung \mathcal{J}_H entspricht. Auf dieser Analogie bzw. mathematischen Identität beruht es, daß man analoge Definitionen für \mathcal{E} und \mathcal{H} formulieren kann. Diese Analogie muß natürlich versagen, wo wahre elektrische Ladungen und Ströme auftreten, weil es magnetische Ladungen und Ströme nicht gibt. Diesselhorst hat kürzlich bewiesen, daß auch bei der Kraft- und Momentendichte diese Analogie besteht, abgesehen von der elektrischen Kraft auf die elektrische Ladungsdichte und der magnetischen Kraft auf den elektrischen Strom. Auch diese Tatsache ist nur ein Ausfluß der erwähnten mathematischen Identität.

Mie, Sommerfeld, Hallén und andere versuchen dagegen, eine andere Analogie herzustellen, wobei \mathcal{E} zu \mathcal{B} , \mathcal{D} zu \mathcal{H} , ϵ zu $1/\mu$ und ϵ_0 zu $1/\mu_0$ analog gesetzt werden. Dabei wird, wie erwähnt, eine magnetische Ladungsdichte $\varrho_m = \text{div } \mathcal{H}$ eingeführt und in Analogie zur elektrischen Ladungsdichte $\varrho_e = \text{div } \mathcal{D}$ gesetzt. Man kann diese Analogie verhältnismäßig weit durchführen. Sichere physikalische Analogieschlüsse lassen sich daraus aber nicht gewinnen, weil sie bei einigen charakteristischen Gesetzen versagt. Es ist eben \mathcal{E} wirbelfrei, aber nicht \mathcal{B} . \mathcal{B} ist quellenfrei, aber nicht \mathcal{E} . Für die so eingeführte magnetische Ladungsdichte gilt kein Erhaltungssatz, wohl aber für die elektrische Ladungsdichte. Jeder Satz, der auf Grund dieser Analogie vermutet wird, muß daher auf seine Richtigkeit geprüft werden, weil dann fast nie eine mathematische Identität aller Voraussetzungen der fraglichen Überlegung vorliegt, wie es bei den von mir durchgeführten Analogieschlüssen der Fall war. Auf die Ausführung von Beispielen, wo die eine oder die andere Analogie versagt, soll hier verzichtet werden, mit einer Ausnahme: Die von mir benutzte Analogie bleibt sogar auch dann noch richtig, wo man es eigentlich wegen des Auftretens von wahren Ladungen und Strömen nicht mehr erwarten kann, nämlich hinsichtlich des Verhaltens eines Kondensators als Träger eines elektrischen Momentes in verschiedenen Dielektrika und eine Stromspule als Träger eines magnetischen Momentes \mathcal{M}_H in permeablen Medien. Das elektrische Moment eines Kondensators ist gleich seiner Ladung mal dem vektoriellen Abstand der Ladungsschwerpunkte der positiven und negativen Platte. Liegt an dem elektrischen Kondensator eine Batterie, so ändert sich beim Eintauchen in ein Dielektrikum sein Moment auf das ϵ -fache. Das Drehmoment eines äußeren Feldes auf ihn bleibt konstant, wenn die dielektrische Verschiebung des äußeren Feldes konstant bleibt. Die Vermehrung des elektrischen Momentes spiegelt sich wider in einer Arbeitsleistung der Batterie beim Eintauchen ins Dielektrikum. Legt man keine Batterie an den Kondensator, so bleibt das elektrische Moment bei Änderung der Dielektrizitätskonstanten der Umgebung konstant und auch das Drehmoment

des äußeren Feldes, sofern seine elektrische Feldstärke \mathcal{E} konstant gehalten wird. Bei einer Spule, an der eine Batterie für Konstanthaltung des Stromes sorgt, ändert sich analog das magnetische Moment \mathcal{M}_H beim Eintauchen in ein permeables Medium auf das μ -fache, was sich in einer entsprechenden zusätzlichen Arbeitsleistung der Batterie über die in Joulesche Wärme verwandelte Arbeit hinaus kundtut. Denn dabei tritt ja wegen der Änderung des Induktionsflusses ein induktiver Spannungstoß auf. Das Drehmoment des äußeren Feldes bleibt konstant, sofern man seine Induktion \mathcal{B} konstant hält. Legt man keine Batterie an den Stromkreis, so kann man einen Strom nur aufrecht erhalten, wenn die Spule supraleitend ist. Dann aber bleibt beim Eintauchen in ein permeables Medium der Induktionsfluß durch die Spule und damit \mathcal{M}_H konstant. Das Drehmoment des äußeren Feldes ändert sich nicht, wenn die magnetische Feldstärke \mathcal{H} konstant bleibt. Das Verhalten inneratomarer Magnete kann man modellmäßig mit solchen supraleitenden Stromschleifen gleichsetzen. An dieser Überlegung zeigt sich nochmals, wie unzweckmäßig es wäre, wenn man einem Stromkreis auch im Innern eines permeablen Mediums das Moment $\mathcal{M}_B = I\mathcal{F}$ zuschreibt. Beim Eintauchen eines Stromkreises mit Batterie in ein permeables Medium leistet diese Arbeit, ändert also etwas an dem Stromkreis, jedoch \mathcal{M}_B bleibt konstant. Bei supraleitender Spule mit Dauerstrom ist gar keine Batterie vorhanden, deren Arbeitsleistung das Moment ändern könnte, und dann gerade ändert sich \mathcal{M}_B bei Änderung der Permeabilität des umgebenden Mediums. \mathcal{M}_B ist also keine Größe, die man als kennzeichnend für eine Eigenschaft des Stromkreises ansehen kann.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß auch aus der Analogie zwischen dem elektrostatischen und magnetostatischen Feld sich kein Grund ergibt, \mathcal{B} als „magnetische Feldstärke“ anzusehen, wohl aber einige gegen diese Einführung. Aus allen Überlegungen scheint mir hervorzugehen, daß es höchst unzweckmäßig wäre, von der bisherigen Darstellungsweise abzugehen und das magnetische Moment auf \mathcal{B} als magnetischer Feldgröße zu beziehen. Vielmehr wird man den physikalischen Erscheinungen nur dann gerecht, wenn man das magnetische Moment \mathcal{M}_H so einführt, daß das Drehmoment eines äußeren Feldes gleich dem Vektorprodukt aus \mathcal{M}_H und \mathcal{H} wird. Dann ist die physikalische Bedeutung von \mathcal{M}_H die Summe aller magnetischen Momente, die sich bei einer Drehung des betrachteten Körpers gemeinsam drehen. Die daraus abzuleitende Definition von \mathcal{H} als Resultat einer Messung des Drehmomentes läßt die zwischen der Elektrostatik und Magnetostatik bestehende Analogie besonders deutlich hervortreten.

Herrn Prof. Diesselhorst habe ich für einige wichtige Hinweise und Diskussionsbemerkungen während der Abfassung dieser Arbeit zu danken.

Braunschweig, Lehrstuhl für theor. Physik der Techn. Hochschule.

(Bei der Redaktion eingegangen am 27. Juni 1949.)

Zur

D.
leiter
mech.
wand
Korpo
achtu
vielen

N.
trone
der I
Am e
Licht
elekt
der I
der I

I.
zunä
der
tativ
Begr

N.
Licht
wor
gefu
Begr

u. F.
früh
ben
Gl.

Wa
(19

Zur Verstärkung von Elektronenströmen in bestrahlten Kristallen

Von R. W. Pohl und F. Stöckmann

Max v. Laue zum 70. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht

Die Verstärkung von Elektronenströmen, die man bei Bestrahlung von Halbleitern beobachtet, wird unabhängig von allen Vorstellungen über den Leitungsmechanismus durch die Lebensdauer τ des Zustandes bestimmt, der die Elektronen wanderfähig macht (Gl. (1)). Die Bestrahlungen von Halbleitern mit energiereichen Korpuskularstrahlen und γ -Quanten bestätigen in erfreulicher Weise die Beobachtungen, die für Bestrahlung mit sichtbarem und ultravioletttem Licht seit vielen Jahren bekannt sind.

Normalerweise vermag ein Halbleiter, seinen Bestand an wanderfähigen Elektronen auf thermischem Wege aufrecht zu erhalten. In vielen Fällen aber wird der Bestand zusätzlich durch eine Absorption geeigneter Strahlungen vermehrt. Am eingehendsten ist das bisher für die Absorption sichtbaren und ultravioletten Lichtes erforscht worden. Entscheidend war dabei die Abtrennung des lichtelektrischen Elementarprozesses von den Folgevorgängen, die den Widerstand der bestrahlten Strombahn herabsetzen und dadurch sekundäre Elektronen aus der Kathode in den Kristall einwandern lassen.

Die Notwendigkeit dieser Beschränkung auf den Elementarprozeß ergab sich zunächst bei der Untersuchung phosphoreszierender Kristalle. Anfänglich wurden der lichtelektrische Primärstrom und der lichtelektrische Sekundärstrom qualitativ unterschieden¹⁾. Später gelang es, den Sekundärstrom quantitativ mit dem Begriff der Verstärkung und des Verstärkungsfaktors zu erfassen²⁾.

Neuerdings ist von verschiedenen Seiten die Bestrahlung von Kristallen mit Licht durch eine Bestrahlung mit Korpuskularstrahlen und γ -Quanten ersetzt worden. Dabei sind alle mit Licht beobachteten Erscheinungen noch einmal aufgefunden worden. Insbesondere hat sich wieder die Notwendigkeit ergeben, den Begriff der Verstärkung und des Verstärkungsfaktors zu benutzen³⁾.

¹⁾ B. Gudden u. R. W. Pohl, Z. Physik **16**, 170 (1923); **21**, 1 (1924).

²⁾ R. Hilsch u. R. W. Pohl, Z. Physik **108**, 55 (1937); **112**, 252 (1939); R. W. Pohl u. F. Stöckmann, Ann. Physik (6) **1**, 275 (1947). Der Verstärkungsfaktor, der in diesen früheren Arbeiten definiert worden ist, wird in der vorliegenden Mitteilung nicht benutzt. Er ist neu in Sonderfällen mit dem Verhältnis B identisch, das wir in der Gl. (1) dieser Arbeit anwenden.

³⁾ R. Frerichs, Physic. Rev. **72**, 594 (1947); **74**, 1875 (1948); H. Kallmann u. R. Warminsky, Ann. Physik (6) **4**, 57, 69 (1948); E. S. Rittner, Physic. Rev. **73**, 1212 (1948).

Zur Deutung der Verstärkung werden zum Teil recht spezielle Vorstellungen entwickelt, die bis in Einzelheiten hinein diskutiert werden³⁾. Demgegenüber möchten wir darauf hinweisen, daß man alles Wesentliche schon ohne irgendwelche Modellvorstellungen den einfachen Gleichungen entnehmen kann, die für lichtelektrisch ausgelöste Elektronenströme gelten.

Für das Auftreten einer Verstärkung ist unerlässlich, daß der Kristall eine elektronische Dunkelleitfähigkeit besitzt. Ihre Größe ist nebensächlich; notwendig ist nur, daß Elektronen unbehindert aus der Kathode in den Kristall eintreten können.

Eine Verstärkung tritt auch in Mischleitern auf, d. h. in Kristallen, in denen neben einer elektronischen auch eine elektrolytische Dunkelleitung vorhanden ist. Hier beschränken wir uns jedoch auf rein elektronische Dunkelleiter, d. h. auf Halbleiter im heutigen Sprachgebrauch. Dabei ist es gleichgültig, ob es sich um eine Elektronenüberschuß- oder Ersatzleitung handelt. Der Kürze halber sprechen wir in dieser Mitteilung nur von einer Überschußleitung.

Die elektronische Dunkelleitfähigkeit der Halbleiter kommt meist (als Ausnahmen sind bis jetzt nur bekannt die Eigenleitung von Si und Ge⁴⁾ durch irgendwelche Abweichungen vom normalen Gitteraufbau zustande⁵⁾. Diese können durch willkürlichen Zusatz gitterfremder Bausteine oder durch chemische Umsetzungen im Inneren des Kristalles erzeugt werden. Oft werden diese durch Bestrahlungen hervorgerufen, entweder erst im elektrischen Feld während der Messung⁶⁾ oder schon durch eine feldfreie Vorbestrahlung⁷⁾.

Wenn durch Strahlungsabsorption im Kristall ein Elektron wanderfähig gemacht wird („in das Leitungsband angehoben wird“), so hat dieser „angeregte“ Zustand des Kristalles, in dem ein zusätzliches freies Elektron und eine positive Restladung getrennt voneinander existieren, eine mittlere Lebensdauer τ . Während dieser Zeit ist die Elektronenkonzentration im Kristall größer als vor der Bestrahlung, die Leitfähigkeit hat also zugenommen. Bedeutet T die Laufzeit eines Elektrons von der Kathode bis zur Anode, so erhält man ohne jede Rechnung für den stationären Zustand als Verhältnis der vom Meßinstrument angezeigten Ladung zur Ladung der primären durch den Elementarprozeß im Inneren des Kristalles beweglich gemachten Elektronen.

$$B = \frac{\tau}{T} = \frac{w}{l}. \quad (1)$$

Dabei bedeutet l den Elektrodenabstand, also die Kristalllänge, und w den „mittleren Schubweg“, den ein Elektron während der Zeit τ in einem beliebig langen Kristall in der Feldrichtung zurücklegen könnte⁸⁾. — Im Fall der Verstärkung, d. h. $B > 1$, durchläuft nicht ein Elektron den ganzen Schubweg w , da dieser weit über die Anode hinausreichen würde. Vielmehr ist w die Summe der Schubwege des primären, durch die Strahlung im Kristall beweglich gemachten Elektrons und aller ihm kettenförmig folgenden sekundären Elektronen, die

⁴⁾ z. B. J. Stucke, Dissertation Göttingen 1947.

⁵⁾ K. Baedeker, Ann. Physik (4) **29**, 566 (1909); B. Gudden, Erlanger Berichte **62**, 289 (1930).

⁶⁾ B. Gudden u. R. W. Pohl, Z. Physik **2**, 361 (1920), vgl. bes. § 11.

⁷⁾ W. Lehfeldt, Gött. Nachr. **1**, 171 (1935), § 8 u. 10 (Bestrahlung mit Licht); E. Mollwo, Ann. Physik (6) **3**, 230 (1948) (Bestrahlung mit Elektronen).

⁸⁾ Der „mittlere Schubweg“ darf nicht verwechselt werden mit dem vielfach verschlungenen Weg, den ein Elektron während der Zeit τ infolge seiner Wärmebewegung im ganzen zurücklegt. w ist nur die Komponente dieses Weges in der Feldrichtung.

innerhalb der ganzen Zeit τ , während der der angeregte Zustand des Kristalles besteht, in den Kristall nachrücken. Einstweilen liegt kein Grund vor, für die drei Gruppen von Elektronen, nämlich die des Dunkelstroms, die primären, aus dem Kristall stammenden, und die sekundären, aus der Kathode nachrückenden, irgendwelche Unterschiede z. B. der Energie oder der Beweglichkeit, anzunehmen.

Aus Gl. (1) ergeben sich zwangsläufig die wichtigsten Eigenschaften der durch Bestrahlung erzeugten Ströme:

1. Eine Verstärkung ist nur möglich, wenn w größer als l ist. Das setzt aber voraus, daß Elektronen aus der Kathode in den Kristall nachrücken können, d. h. daß der Kristall Elektronen in der Dunkelleitung enthält.

2. Die Laufzeit T wird um so kleiner, je größer die angelegte Spannung ist, folglich wächst die Verstärkung mit steigender Spannung.

3. Die Verstärkung ist um so größer, je größer die Lebensdauer τ des angeregten Zustands im Kristall ist. Unter sonst gleichen Umständen bedingt daher eine große Verstärkung zugleich eine große Trägheit der durch Bestrahlung erzeugten Ströme.

4. Nur gelegentlich wird die Lebensdauer τ dadurch bestimmt, daß Elektronen mit den positiven Restladungen unmittelbar rekombinieren und dadurch den Ausgangszustand im Kristall vor der Belichtung wieder herstellen. In den meisten Kristallen existieren noch andere Bindungsmöglichkeiten für Elektronen: Elektronenfänger legen die Elektronen vorzeitig fest und verkleinern die Zeit τ . Das läßt sich vermeiden, wenn man die Fänger (z. B. durch eine Vorbestrahlung mit kurzwelligem Licht) mit Elektronen besetzt und dadurch unwirksam macht⁹⁾. Ist ein Kristall auf diese Weise „erregt“, so kann man ihn hinterher mit langwelligem Licht „ausleuchten“, d. h. die Elektronenfänger wieder frei machen. Dadurch werden sie wieder wirksam, die Zeit τ kürzer und die Verstärkung wieder kleiner.

Oft können die Elektronen nicht nur durch langwellige Strahlung, sondern schon thermisch teilweise wieder abgespalten werden¹⁰⁾. So wird verständlich, warum z. B. erregte Phosphore häufig eine erhebliche Leitfähigkeit besitzen, obwohl sie in unerregtem Zustand praktisch isolieren¹¹⁾. Die Dissoziation besetzter Fänger führt zu „thermisch verlängerten Schubwegen“.

Besetzte Fänger sind auch der Grund, aus dem gerade in Halbleitern so große Schubwege auftreten, wie sie für eine Verstärkung notwendig sind. In isolierenden Kristallen wird der Schubweg w nur bei sehr großen Feldstärken gleich der Kristalllänge l , und daher kann man nur mit großen Feldstärken eine Sättigung lichtelektrischer Ströme erreichen¹²⁾. In Halbleitern erreicht man dagegen schon bei kleinen Feldstärken große Verstärkungsfaktoren. Das liegt nicht etwa daran, daß in Halbleitern die Konzentration der Elektronenfänger geringer ist als in Isolatoren, der Grund ist ein anderer: In Halbleitern sind außer den Fängern auch Zentren vorhanden, die durch thermische Dissoziation Elektronen für eine Dunkel-leitfähigkeit liefern. Die thermisch frei gemachten Elektronen besetzen nun zunächst alle Fänger, von denen sie nicht wieder abdissoziieren können. Schließlich stellt sich aber ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen den drei Partnern ein, nämlich den Zentren, die Elektronen liefern, den Fängern und den freien Elektronen. Vergrößert dann eine Bestrahlung des Halbleiters die Konzentration der Elektronen in seinem Innern, so finden die hinzugekommenen Elektronen nur

⁹⁾ z. B. K. Hecht, Z. Physik **77**, 235 (1932), § 7.

¹⁰⁾ z. B. B. Gudden u. R. W. Pohl, Z. Physik **35**, 243 (1925) § 5 und 6.

¹¹⁾ B. Gudden u. R. W. Pohl, Z. Physik **3**, 98 (1920); **4**, 206 (1921).

¹²⁾ W. Flechsig, Physik. Z. **32**, 843 (1931).

solche Fänger vor, von denen sie ebenso wie die Elektronen des Dunkelstroms thermisch abdissoziieren können. Wieder sind es also „thermisch verlängerte Schubwege“, die eine große Verstärkung ermöglichen.

Diese seit vielen Jahren bekannten Erfahrungen über die lichtelektrische Leitung stimmen sehr weitgehend mit den entsprechenden Beobachtungen nach Erregung von Halbleitern mit energiereichen Strahlungen (α -Teilchen, Elektronen, γ -Quanten) überein, die neuerdings z. B. am CdS veröffentlicht worden sind. Wir sehen darin eine erfreuliche Bestätigung für die bereits mehrfach geäußerte Vermutung, daß die Leitungsvorgänge nach Erregung eines Kristalles durch Licht und durch energiereiche Strahlungen in den wesentlichen Zügen übereinstimmen.

Die obigen Ausführungen bezogen sich auf stationäre Ströme. Seit den Arbeiten von J. Kosmata, K. Huber¹³⁾ und vor allem von P. J. van Heerden¹⁴⁾ mehren sich die Untersuchungen, in denen Kristalle zur Zählung energiereicher Teilchen herangezogen werden¹⁵⁾. Bei diesen „Kristallzählern“ handelt es sich um nicht-stationäre Vorgänge. Auf diese können die obigen Ausführungen nicht ohne Ergänzungen übertragen werden. Es ist aber nicht zweifelhaft, daß die Bestrahlung von Kristallen mit Lichtblitzen im Bereich schmaler Lichtsonden die gleichen Erscheinungen liefern würde, die man an Kristallzählern beobachtet.

¹³⁾ Veröffentlicht von G. Stetter, Verh. dtsh. physik. Ges. **22**, 13 (1941).

¹⁴⁾ P. J. van Heerden, Dissertation Utrecht 1945.

¹⁵⁾ Zusammenfassender Bericht: F. Stöckmann, Naturwiss. **36**, 82 (1949).

Göttingen, I. Physikalisches Institut der Universität.

(Bei der Redaktion eingegangen am 4. Juli 1949.)

Die Diffusionstheorie der positiven Säule in elektronegativen Gasen

Von R. Seeliger

Max v. Laue zum 70. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht

Die Diffusionstheorie der positiven Säule wird erweitert auf elektronegative Gase, in denen auch negative Ionen als Ladungsträger eine Rolle spielen. Man darf dabei nicht einfach die Beziehung zwischen D_a und q , die in der ursprünglichen Theorie die Elektronentemperatur bestimmt, durch Zusatzglieder ergänzen, sondern muß auf die Ansätze für die Querströme zurückgehen. Die dann resultierenden simultanen Differentialgleichungen lassen sich unter gewissen vereinfachenden Annahmen lösen und führen zu auswertbaren Endformeln.

Bei der theoretischen und experimentellen Erforschung des Plasmas hatte man sich aus begreiflichen Gründen zunächst fast ausschließlich mit den Verhältnissen in Edelgasen und in einigen Metaldämpfen beschäftigt und sich für die unedlen Gase kaum interessiert; man hatte für diese, abgesehen von speziellen entladungsphysikalischen Fragen, auch kaum grundsätzlichere Ausblicke versprechende Problemstellungen zu erwarten. Neue Gesichtspunkte haben sich aber ergeben dadurch, daß man es in der Ionosphäre mit derartigen Plasmen zu tun hat. Die positive Niederdrucksäule ist nun die Form des Plasmas, die einer experimentellen Untersuchung am bequemsten zugänglich ist und für die auch eine (zunächst phänomenologisch orientierte) Theorie am einfachsten gegeben werden kann. Über die Ergebnisse experimenteller Untersuchungen werden wir noch berichten; hier sollen einleitend einige Bemerkungen zur Theorie mitgeteilt werden.

Den Grundgedanken der Theorie von Schottky für Edelgase, daß im Gas keine Trägervernichtung durch Rekombination stattfindet, sondern die Träger ambipolar an die Wand diffundieren und sich erst dort neutralisieren, wollen wir vorläufig beibehalten, ebenso wie die Annahme, daß die Träger gebildet werden durch direkten Elektronenstoß. Es haben sich diese Voraussetzungen, die den Aufbau der Theorie ermöglichten, ziemlich weitgehend recht gut bewährt. Die Sachlage in elektronegativen Gasen wird dann nur insofern eine andere, als nicht nur positive Ionen und Elektronen als Träger in Betracht kommen, sondern auch noch negative Ionen. Diese zu berücksichtigen, scheint bisher nur Holm¹⁾ versucht zu haben, aber die von ihm benutzten Ansätze sind nicht befriedigend. Wie sich zeigt, gelten sie nicht nur lediglich für sehr kleine Konzentration der negativen Ionen, sondern diese greifen allgemein viel einschneidender in den Säulen-

¹⁾ R. Holm, Z. Physik 75, 171 (1932).

mechanismus und deshalb in die mathematische Struktur der Theorie ein, als Holm angenommen hatte. Er ergänzte nämlich die Diffusionstheorie von Schottky einfach durch ein Zusatzglied, das einen Elektronenverlust durch Anlagerung an die neutralen Gasteilchen beschreibt, ließ aber im übrigen die negativen Ionen ganz unberücksichtigt. Ist n_e die Zahl der Elektronen, n die Zahl der Neutralteilchen in der Volumeinheit, $q \cdot n_e$ die Zahl der in der Volum- und Zeiteinheit erzeugten und $\beta n \cdot n_e$ die Zahl der als solche verschwindenden Elektronen, so setzte Holm an Stelle von $q \cdot n_e$ ohne sonstige Änderungen $(q - \beta n) n_e$.

Wir betrachten der Einfachheit wegen eine Säule zwischen parallelen, auf der x -Achse senkrecht stehenden ebenen Wänden, wodurch für die Einsicht in den Sachverhalt nichts Wesentliches verloren geht. Ausgangspunkt sind die drei Gleichungen für die Trägerstromdichten in der x -Richtung

$$\begin{aligned} j_e &= -D_e \frac{dn_e}{dx} - n_e b_e E \\ j_- &= -D_- \frac{dn_-}{dx} - n_- b_- E \\ j_+ &= -D_+ \frac{dn_+}{dx} + n_+ b_+ E, \end{aligned} \quad (1)$$

worin D die Diffusionskoeffizienten, b die Beweglichkeiten und E die Querfeldstärke sind. Die Ladungsbilanz verlangt, daß $j_+ = j_e + j_-$ ist und dies liefert eine Gleichung für die Querfeldstärke. Die Quasineutralität verlangt, daß $n_+ = n_e + n_-$ ist. Wir erhalten so die folgenden Ausdrücke für j_e und j_- (deren Addition den analogen Ausdruck für j_+ gibt)

$$\begin{aligned} j_e &= -D_e \frac{dn_e}{dx} - \left[\frac{n_e b_e}{n_e (b_e + b_+) + n_- (b_- + b_+)} \right]_e \left\{ (D_+ - D_e) \frac{dn_e}{dx} + (D_+ - D_-) \frac{dn_-}{dx} \right\} \\ j_- &= -D_- \frac{dn_-}{dx} - \left[\frac{n_- b_-}{n_e (b_e + b_+) + n_- (b_- + b_+)} \right]_- \left\{ (D_+ - D_e) \frac{dn_e}{dx} + (D_+ - D_-) \frac{dn_-}{dx} \right\} \end{aligned} \quad (2)$$

Sind Q_e bzw. Q_- und R_e bzw. R_- die Zahlen der in der Volum- und Zeiteinheit entstehenden und verschwindenden Elektronen bzw. negativen Ionen, so sind die Grundgleichungen für die Diffusionstheorie

$$\frac{dj_e}{dx} = Q_e - R_e; \quad \frac{dj_-}{dx} = Q_- - R_- \quad (3)$$

um deren Lösung es sich nun also handelt. Mit den Ausdrücken (2) für die Querstromdichten ist mit diesen Gleichungen wohl kaum etwas anzufangen. Sie lassen sich jedoch durch physikalisch vernünftige Näherungen wesentlich vereinfachen. Da es dabei nicht so sehr auf streng quantitative Folgerungen ankommt, als vielmehr darauf, einen Einblick in die Änderung der Struktur der Gl. (3) durch die Berücksichtigung der negativen Ionen zu erhalten, setzen wir $b_+ = b_- = b$ und wie üblich $D_a = (b_+ D_e + b_e D_+) / (b_e + b_+) = D_e b / b_e$ und führen ferner $n_- / n_e = \lambda$ ein statt n_- . Vor allem jedoch beschränken wir uns auf Werte von λ , für die

$$\left(\lambda \frac{b}{b_e} \right) \ll 1 \quad (4)$$

ist. Da b_e stets sehr groß ist gegen b , umfassen wir auch mit dieser Beschränkung noch alle praktisch in Betracht kommenden Fälle, erzielen nun aber eine wesent-

liche Vereinfachung. Es lassen sich nämlich $[+]_e$ und $[-]_-$ reduzieren auf

$$[+]_e = 1 - 2\lambda \frac{b}{b_e}; [-]_- = \lambda \frac{b}{b_e}$$

und die Gl. (2) nehmen die Form an

$$j_e = -D_a (1 + 2\lambda) \frac{dn_e}{dx} - (D_+ - D_-) \frac{d(\lambda n_e)}{dx}$$

$$j_- = +D_a \lambda \frac{dn_e}{dx} - D_- \frac{d(\lambda n_e)}{dx}$$

Dies gibt für (3)

$$Q_e - R_e = -D_a (1 + 2\lambda) \frac{d^2 n_e}{dx^2} - (D_+ - D_-) \frac{d^2 (\lambda n_e)}{dx^2} - 2D_a \frac{d\lambda}{dx} \frac{dn_e}{dx} \quad (5a)$$

$$Q_- - R_- = +D_a \lambda \frac{d^2 n_e}{dx^2} - D_- \frac{d^2 (\lambda n_e)}{dx^2} - D_a \frac{d\lambda}{dx} \frac{dn_e}{dx}$$

Für die Q und R benutzen wir die Ansätze

$$Q_e = q n_e + (\kappa n) \lambda n_e \quad Q_- = (\beta n) n_e$$

$$R_e = (\beta n) n_e \quad R_- = (\kappa n) \lambda n_e, \quad (5b)$$

wo (βn) die sekundliche Zahl der Anlagerungen pro Elektron und (κn) die sekundliche Zahl der Abspaltungen pro negatives Ion ist.

(5a), (5b) sind also jetzt die beiden simultanen Differentialgleichungen für λ und λn_e und damit für n_e und n_- . Die Lösungen müssen den Randbedingungen $n_e = 0$ und $n_- = 0$ für $x = 0$, h genügen, wenn h der Abstand bei beiden Wänden voneinander ist. Wenn wir als Lösungen ansetzen²⁾

$$\lambda = \text{const} = \lambda_0; n_e = N \sin \frac{\pi}{h} x, \quad (6)$$

müssen zwischen den Koeffizienten der Differentialgleichungen und λ_0 die Beziehungen bestehen

$$q - (\beta n) + \lambda_0 (\kappa n) = D_a (1 + 2\lambda_0) \frac{\pi^2}{h^2} + (D_+ - D_-) \lambda_0 \frac{\pi^2}{h^2}$$

$$(\beta n) - \lambda_0 (\kappa n) = -D_a \lambda_0 \frac{\pi^2}{h^2} + D_- \lambda_0 \frac{\pi^2}{h^2} \quad (7)$$

und es ist $N = \sqrt{2} \cdot$ Elektronendichte in der Mittelebene. Die physikalische Bedeutung von (7) ist die folgende: Eliminieren wir aus ihnen λ_0 , so erhalten wir eine Beziehung zwischen den übrigen Größen, die nun aufzufassen ist als Bestimmungsgleichung für die Elektronentemperatur und damit in bekannter Weise für den Gradient. Die Gasdichte ist dabei vorgegeben durch das als vorgegeben anzusehende n ; N ist beliebig und es ist deshalb wie die in der Schottkyschen Theorie alles unabhängig von der Entladungsstromstärke.

²⁾ Ob diese Lösungen die einzigen, also eindeutig durch unsere Randbedingungen bestimmt sind, mag noch dahingestellt bleiben. Wir möchten dies zunächst annehmen, da aus dem Folgenden hervorgeht, daß sie zu physikalisch durchaus einleuchtenden Folgen führen. Wir haben zwar inzwischen experimentell gefunden, daß es (mindestens) zwei verschiedene Arten von stationären homogenen Säulen gibt, aber die Erklärung dafür dürfte kaum im Rahmen der vorliegenden Theorie zu suchen sein, da die beiden Regime verschiedenen Stromstärkebereichen angehören.

Eine quantitative Auswertung der Gl. (7) ist nur unvollkommen möglich, solange wir über die Abhängigkeit der Ausbeutekoeffizienten β und α von der Elektronentemperatur keine hinreichenden Daten zur Verfügung haben³⁾. Wir können aber ohne weiteres noch eine Folgerung ziehen. Wenn wir die Gl. (7) addieren, fallen alle jene Koeffizienten enthaltenden Glieder heraus und wir erhalten einen Ausdruck für λ_0 , der nur noch die Ionisation q und die Diffusionskoeffizienten enthält. Bezeichnen wir q , D_0 und D_+ für die einem Druck p von 1 Torr entsprechende Gasdichte mit q_1 , D_{01} und D_{+1} , so erhalten wir mit $\frac{D_+}{D_0} = \frac{T_+}{T_e}$,

$$\frac{q_1}{D_{01}} = \frac{\pi^2}{(ph)^2} + \frac{\pi^2}{(ph)^2} \left(1 + \frac{T_+}{T_e}\right) \lambda_0, \quad (8a)$$

während ohne negative Ionen in vollkommener Analogie zu der Sachlage für eine zylindrische Säule sein würde

$$\frac{q_1}{D_{01}} = \frac{\pi^2}{(ph)^2}. \quad (8b)$$

Nach dem Vorgang von v. Engel u. Steenbeck⁴⁾ und anderen sind in (8a) q_1 und D_{01} darzustellen als Funktionen der Elektronentemperatur T_e und wir sehen dann unmittelbar, wie die negativen Ionen sich auswirken. Ergänzend sei noch bemerkt, daß die erste der Gl. (7) für $\lambda_0 \rightarrow 0$ zu dem Ansatz $q - (\beta n) = D_0 \frac{\pi^2}{h^2}$ von Holm führt, der also nur für sehr kleine Konzentrationen der negativen Ionen gilt.

Mit den expliziten Ausdrücken für q und D_0 können wir (8a) noch in der folgenden Form schreiben, wenn wir die Temperaturen in e-Volt messen ($V_e =$ Ionisierungsspannung)

$$C \cdot \sqrt{\frac{3}{2} \frac{V_e}{V_+}} e^{-\frac{3V_e}{2V_+}} = \frac{\pi^2}{(ph)^2} + \frac{\pi^2}{(ph)^2} \lambda_0 \left(1 + \frac{V_+}{V_e}\right) \cong \frac{\pi^2}{(ph)^2} (1 + \lambda_0). \quad (9)$$

Der Faktor C enthält zwar einige für jedes Gas spezifischen Konstanten, hat aber für die verschiedenen Molekulgase nicht größenordnungsmäßig verschiedene Werte. Für Sauerstoff ist er etwa $2 \cdot 10^4$ und dies gibt für $ph = 1 \cdot 10$ Elektronentemperaturen $V_e = 2 \cdot \dots \cdot 1,3$ (also ganz vernünftige Werte). V_e ist in diesem Bereich also recht unempfindlich gegen eine Änderung der rechten Seite von 9): die Größe von λ_0 , d. h. die rel. Konzentration der negativen Ionen, beeinflusst die Elektronentemperatur nur wenig⁵⁾. Deshalb ist auch der Gradient als Indikator für negative Ionen schlecht zu gebrauchen. Er hängt viel mehr von der Elastizität der Elektronenstöße ab, als von λ_0 . Wir werden in einer folgenden Arbeit bei der Diskussion von Gradientenmessungen in elektronegativen Gasen hierauf noch zurückkommen. In diesem Zusammenhang werden wir auch auf die naheliegende Frage eingehen, wie weit eine Ionen-Rekombination quantitativ eine Rolle spielt.

³⁾ Vgl. D. R. Bates u. H. S. W. Massey, Proc. Roy. Soc. (London) **187**, 275 ff. 1946.

⁴⁾ Z. B. v. Engel u. Steenbeck, Physik d. Gasentladungen II, S. 85 ff.

⁵⁾ Nach Messungen von R. Winstanley Lunt u. B. H. Gregg, Phil. Mag. **34**, 1062 (1940) scheint λ_0 von der Größenordnung 1 zu sein.

Greifswald, Physikalisches Institut.

(Bei der Redaktion eingegangen am 23. Juli 1949.)

ch,
der
Wir
(7)
er-
ns-
von
 $\frac{T_+}{T_-}$

(8a)

eine

(8b)

a) q_1
hen
och
 $\frac{\pi^4}{15}$
onen

fol-
, =

(9)

hat
dene
Elek-
esem
n 9):
t die
kator
izität
i der
noch
gende
pielt.

1944.

g. 34.

An
Interf
elemen
Theor
daran
norma
Strahl

Ka
solche
daß u
halten
wird i
gitter
und r
Die F
Weg
sind.
schen
heute

W
burtst
Interf
Zwisch
sogleic
1.
gang:
in die
dimen

¹⁾
gung d
²⁾

An

Zur Lenkung von Strahlenbündeln innerhalb atomistischer Dimensionen¹⁾

Von W. Kossel

(Mit 7 Abbildungen)

Max v. Laue zum 70. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht

Anknüpfend an die zu Laues 60. Geburtstag hier behandelte Analogie von Interferenz- und Resonanzerscheinungen wird durch unmittelbaren Hinweis auf elementar bekannte Erscheinungen eine Aussage der Laueschen dynamischen Theorie der Kristallgitter-Interferenzen elementar dargestellt. Es wird versucht, daran anschaulich zu machen, daß für bestimmte Einfallsrichtungen eine gegen die normale Statistik veränderte Zahl von unelastischen Wechselwirkungen zwischen Strahlung und Kristallbausteinen zu erwarten ist.

Kann man auf Atome zielen? — Daß wir einem Glückwunsch-Aufsatz ein solches etwas auf die Wirkung nach außen abgestimmtes Thema geben, rührt daher, daß unser Zweck ein Hinweis ist, der Hinweis auf eine in Laues Arbeiten enthaltene Aussage, die, wie uns scheint, bisher nicht genügend bekannt ist. Sie wird inmitten des verwickelten Apparats der dynamischen Theorie der Kristallgitter-Interferenzen erreicht, inmitten von Darlegungen also, die anspruchsvoll und nur denen ganz zugänglich sind, die ihnen eine Vertiefung widmen können. Die Folgerung, auf die es uns ankommt, läßt sich indes auf unmittelbarem Weg erreichen, indem man Zusammenhänge verdeutlicht, die elementar geläufig sind. Dies zu tun und zugleich auszusprechen, daß dies Resultat der Laueschen Theorie zu wichtigen Folgerungen für das Experiment anregen kann, ist heute unser Zweck.

Wir knüpfen an Überlegungen an, die hier vor 10 Jahren, zu Laues 60. Geburtstag, angestellt wurden²⁾. Damals wurde auf die tiefe innere Beziehung von Interferenz und Resonanz hingewiesen, ein Zusammenhang, der sich auch in der Zwischenzeit immer wieder als anregend erwiesen hat. Wir beginnen diesmal sogleich vom elementaren Begriff der stehenden Welle aus.

1. Die elementare Betrachtung beschränkt sich auf den eindimensionalen Vorgang: die am Ende eines Seils, einer Saite, einer Luftsäule reflektierte Welle kehrt in die weiter einfallende zurück, es zeigen sich Bäuche und Knoten. Im zweidimensionalen Vorgang, auf der Wasseroberfläche einer Wellenwanne etwa, besteht

¹⁾ Unter dem Titel „Zur Abbildung kristallinen Materials“ vorgetragen auf der 1. Tagung der Deutschen Gesellschaft für Elektronen-Mikroskopie in Mosbach am 24. April 1949.

²⁾ Ann. Physik (5) **36**, 189 (1939).

diese völlige Rückkehr der Bewegung in sich selbst, die reine stehende Welle, nur dann, wenn gerade Fronten senkrecht auf einen geraden Spiegel zulaufen.

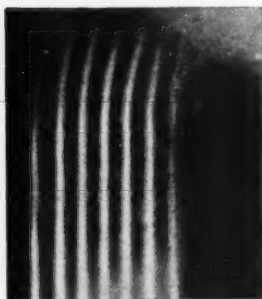
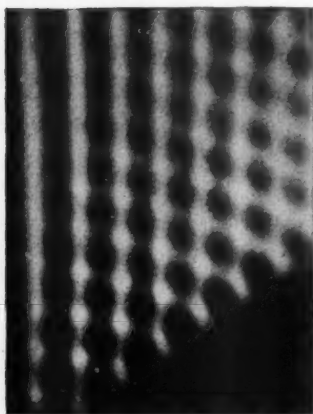
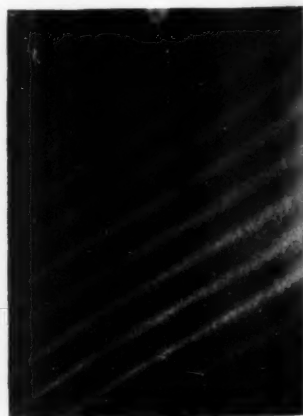


Abb. 1. Die gewohnten reinen stehenden Wellen bei senkrechtem Einfall auf den ebenen Spiegel. (Man beachte aber auch schon hier die beginnende Umbiegung an der Kante (oben), über die sich die stehenden Maxima stetig zu Maximis des Energiestroms, den neben dem Schatten der Schirmkante auftretenden Beugungsmaximis, umbilden)



a



b

Abb. 2. Die Reflexion am schrägen Spiegel. a) Momentbild: die Fronten, b) Daueraufnahme: die stehenden Wellen, Bahnen des Energiestroms

Eine Daueraufnahme, auf der die Spur der einzelnen laufenden Welle sich völlig verwischen würde, zeigt (Abb. 1) die dem Spiegel parallelen geraden Linien der Wellenbäuche. Dieser Zug bleibt nun erhalten, wenn man den Spiegel dreht. Die Fronten fallen nun, wie die Momentaufnahme (Abb. 2a) zeigt, schräg ein, die reflektierten Fronten laufen unter dem gleichen Winkel gegen den Spiegel davon. Da die Wasserhöhe sich an der Wand nicht umkehrt, gleiten hier, wie jeder aufmerksame Beobachter weiß, die Umknickstellen der Fronten als helle Ecken am Spiegel entlang. Aber auch weiter hinaus verrät das Netz der einander durchkreuzenden Fronten Maxima und Minima in gleichen Abständen vom Reflektor, und dies ganze Bild gleitet, in sich unverändert, parallel zum Spiegel vorwärts. Daher zeigt eine Daueraufnahme (Abb. 2b) wiederum dem Spiegel parallele Bäuche und Knoten der Bewegung. Allein beide bedeuten jetzt Bahnen, längs deren Maxima und Nullstellen der Erregung fortschreiten. Man hat Lloyds Spiegelversuch auf paralleles Licht umgestellt.

Abb. 3 entwickelt links den Aufbau der Erscheinung aus der von links einfallenden und der vom unten liegenden Spiegel stammenden ersten

refle
Rich
brach
genau

an d
lang
weit
die
wegu
Bild
spec
Spur
gleite
W
Absta
Spieg
fache
stand
Maxi
Front
vor
ersten

Das
man
kalisi
einen

reflektierten Welle und setzt dann die Überlegung sogleich in der uns wichtigen Richtung fort: ein zweiter paralleler Spiegel ist oben in solchem Abstand angebracht, daß er — das ist der Punkt, auf den es ankommt, — der Phase nach genau wie der erste arbeitet. Er schließt also mit der zweiten Reflexion genau

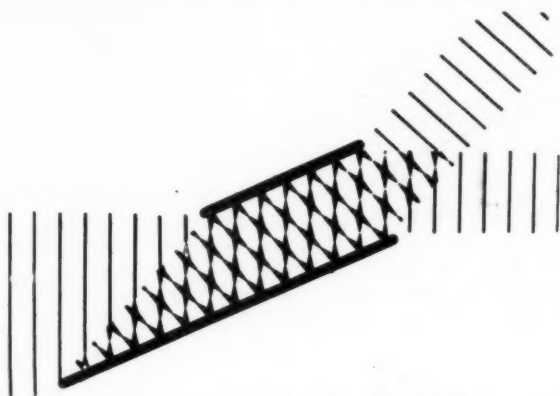


Abb. 3. Aufbau der Gesamtbewegung beim Eintritt ins Gitter und Zerfall beim Verlassen

an die Primärbewegung an. Daher schreitet nun das eben betrachtete Entlanggleiten der Energie längs äquidistanten den Spiegeln parallelen Bahnen so weit fort, wie die Spiegel sich ausdehnen. Nach deren Abbrechen aber laufen die beiden zusammengehaltenen Bewegungen wieder auseinander, dem Bild der Kikuchiband-Kanten entsprechend, die rechts und links die Spur der spiegelnden Netzebene begleiten.

Wie lautet die Bedingung für den Abstand d , in dem man den zweiten Spiegel anzubringen hat, um dies einfache Bild zu erzielen? — Der Abstand zwischen den Bahnen der Maxima ist $\frac{\lambda/2}{\cos \varphi}$, wo φ der Winkel

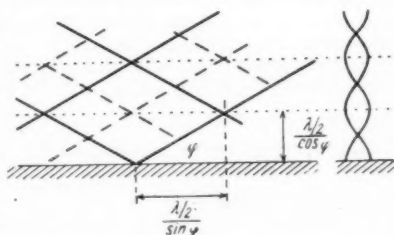


Abb. 4. Zur Ermittlung der Abstände

Front-Spiegel (Strahl-Lot) (Abb. 4), man habe den zweiten Spiegel in das n -te vor dem ersten Spiegel entlang gleitende Maximum gelegt (das 0-te liegt am ersten Spiegel selbst). So wird

$$d = n \frac{\lambda/2}{\cos \varphi}.$$

Das ist nichts anderes als die Bragg-Bedingung. Auf der anderen Seite wird man bemerkt haben, daß die Fortleitung zwischen unseren beiden Spiegeln physikalisch nichts anderes ist, als ein einfacher Fall der Fortleitung von Wellen in einem Hohlleiter, die in der cm-Wellen-Technik geschieht. Die Überlagerung

stehender und fortschreitender Bewegung oder besser die Modulation einer jeden durch die andere ist typisch³⁾. Man erkennt darin, daß der Abstand der Maxima längs der Bahnen (der „Bauchlinien“) $\frac{\lambda/2}{\sin \varphi}$, also größer als $\lambda/2$ sein muß, ohne

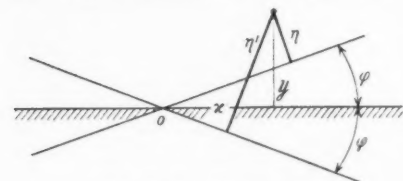


Abb. 5. Zur Umrechnung

Betrachtung, wenn die Reflexion nur partiell ist, wenn wir eine Reihe nur leicht reflektierender Netzebenen voreinander setzen. Wiederum wird die saubere Energiefortleitung in äquidistanten Bahnen längs der Netzebenen nur



Abb. 6. Die Wege der beiden reinen Bewegungen durch ein System von Netzebenen. a) auf den Ebenen selbst, b) zwischen ihnen hindurch

³⁾ Rechnerisch (an Hand der Abb. 5): die Superposition der einfallenden und der reflektierten Wellen konstanter und gleicher Amplituden:

$$u = a \cdot e^{i\omega t} \{ e^{ik_y y} + e^{-ik_y y} \}$$

formt sich, wenn man sich am Spiegel (mit x, y) orientiert, um zu

$$u = 2a \cos(k_y y) \cdot e^{i(\omega t - k_x x)}$$

das bedeutet einerseits:

$$u = A_y \cdot e^{i(\omega t - k_x x)}$$

eine längs x parallel zum Spiegel laufende Welle mit y -abhängiger Amplitude

$$\text{mit der Längskomponente von } k: k_x = k \sin \varphi$$

$$\text{also vergrößertem } v: v_x = \frac{v}{\sin \varphi}$$

und andererseits:

$$u = A_x \cos(k_y y)$$

eine längs y (senkrecht zum Spiegel) stehende Welle mit x - und t -abhängiger Amplitude

$$\text{mit der Querkomponente von } k: k_y = k \cos \varphi$$

$$\text{also vergrößertem } \lambda: \lambda_y = \frac{\lambda}{\cos \varphi}$$

d. h. vergrößertem Abstand der Knotenebenen.

dann stattfinden können, wenn ihr Abstand der Braggbedingung genügt, die wir oben auf einem Wege erreichten, der uns tiefer als der elementar gewohnte in den Aufbau der Gesamtbewegung hineinschauen läßt. Man nähert sich nun unserem eigentlichen Ziel, wenn man fragt: Wie liegen die atombesetzten Netzebenen zwischen den Energiebahnen — fallen sie in die Bäuche der Bewegung (Abb. 6a) oder gleitet die Bewegung zwischen ihnen durch (Abb. 6b)?

Die dynamische Theorie, die Laue hierin zu größter Deutlichkeit entwickelt hat, antwortet: es zeigt sich Beides: auf der einen Seite des Bragg-Reflexes fallen die Knoten, auf der anderen die Bäuche in die Netzebenen. Man hat, so können wir auch sagen, eine Auswirkung jener Analogien zwischen Resonanz- und Interferenz-Erscheinungen, von denen hier vor 10 Jahren gesprochen wurde. Die Änderung des Einfallswinkels entspricht einer Frequenzänderung, die Lagenänderung der stehenden Bewegung entspricht der Phasenänderung beim Durchgang durch Resonanz. Die beiden genannten Lagen der stehenden Bewegung entsprechen der reinen symmetrischen und antisymmetrischen Bewegung. Dazwischen liegt die eigentliche Resonanz, in der beide zugleich bestehen und so dort zur Pendellösung (dem vollen „Austausch“ zwischen „einfallendem“ und „reflektiertem Strahl“) führen. Man stellt leicht die analogen Gleichungssysteme einander gegenüber.

Eine weiter verschärfte Betrachtung hat darauf einzugehen, daß die Phasengeschwindigkeit der beiden reinen stehenden Systeme nicht dieselbe sein kann. Man sieht die Notwendigkeit dieser Differenz, wenn man die atomistische Raumverteilung beachtet. Die wirksamen Bezirke — hohe Elektronendichte (für Röntgenstrahlen) und hohes Potential (für Elektronen) — sind eng um die Kerne konzentriert — in der räumlichen Fourierentwicklung werden Terme höherer Ordnung erhebliche Amplituden haben. Daher ist die Wirksamkeit dieser Bereiche für die beiden reinen Teilwellen verschieden, sie liegen für die eine bei maximaler, für die andere bei verschwindender Bewegung. In Anlehnung an gewohnte Begriffe gesprochen, hat das Material für die Welle Abb. 6a ein höheres ($n^2 - 1$)² als für die in Abb. 6b angegebene. Das Analogon bei den resonierenden Systemen ist die verschiedene Frequenz der beiden reinen Partialbewegungen, der symmetrischen und der antisymmetrischen.

3. Während die Konsequenzen dieser Verteilung für die Dynamik der kohärenten Streuung in der Theorie bereits erfaßt werden, beachten wir nun, daß sie auch für die Prozesse von Bedeutung sein müssen, die Energie aus der kohärenten Bewegung herausführen: die „unelastischen“ Vorgänge, lichtelektrische bei Röntgenstrahlen, Bremsprozesse bei Korpuskeln. Man hat zu erwarten, daß diese Vorgänge für die Bewegung, die das Material mit großer Amplitude erfaßt, statistisch stärker sein müssen, als für die andere, bei der das Material in den Knotenebenen liegt, also von der durchschreitenden Welle nur mit kleiner Amplitude ergriffen wird. Wie kann man indes diese Einzelfälle realisieren?

Rechnen wir, wie es für Röntgenstrahlen den meisten Atomelektronen gegenüber gelten wird, mit Voreilen der Phase, also $n < 1$, so wird die auf die Netzebenen fallende Bewegung vergrößerte Wellenlänge zeigen, während die zwischen den Atomebenen durchschlüpfende näher am Vakuumwert liegt. Der ersteren kommt somit steilerer Einfall, kleineres φ , zu oder: im Kikuchiband erscheinen diese stärkerer Absorption unterliegenden Richtungen außen. Umgekehrt haben bei Elektronenstrahlen, da den kernnahen Bereichen kleinere Phasengeschwindigkeit zukommt, die der stärkeren Absorption unterliegenden Richtungen an der Innenseite

der Bandkanten zu erscheinen. Das ist der Anteil, den die unelastischen Vorgänge in die Erscheinungen einführen müssen, zusätzlich zu den in der dynamischen Theorie bereits angegriffenen Umsteuerungen elastischer Art. Wir erinnern uns, daß die Erscheinungen in der Tat Verwickeltes verraten: bei geringeren Dicken und Winkeln sind die Kikuchibänder hell, bei größeren dunkel gegen die Umgebung⁴⁾.

4. An Übersichtsbildern, wie den oben zitierten Aufnahmen im konvergenten Bündel, werden wir auf eine endgültige Verschärfung der Überlegung geführt. Es fallen insbesondere die Winkel zwischen Braggreflexen ins Auge, an denen der Intensitätssprung naturgemäß gesteigert ist — solche Scheitelwinkel, die einander hell und dunkel gegenüber stehen, bildeten schon bei Röntgenstrahlen, die ja die dynamischen Effekte weit schwächer zeigen als Elektronen, die kräftigsten Beispiele für den Intensitätssprung⁵⁾. Abb. 7 zeigt ein Schema, das einer besonders günstigen Ausbildung — Elektroneninterferenzen an Schichtgittern von Atomen möglichst hoher Ordnungszahl, den Beobachtungen von I. Ackermann an PbJ_2 ⁶⁾

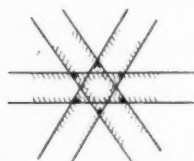


Abb. 7. Zur Konzentration der Bewegung auf Gittergeraden

entspricht. Man macht sich klar, daß die den hervorgehobenen Punkten entsprechende Bewegung hier nicht nur eine Ebene, sondern eine Gerade auszeichnet. Längs einer Richtung, der alle beteiligten Ebenen angehören, ihrer Zonenachse also, flutet die Energie durch den Kristall. Das Einschließen längs einer der in der Figur hervorgehobenen Richtungen setzt hier notwendig nicht nur eine Mitbewegung in Gang wie im einfachen Braggfall, sondern sämtliche gleichwertigen — im Beispiel dieser Figur spielen ihrer sechs zusammen. Der stehende Anteil der Bewegung ist hier von derselben Mannigfaltigkeit wie eine Chladni-Figur, sie entspricht einer zweidimensionalen Fourier-Synthese, Amplitudenmaxima vom Abstand der Netzebenen oder ganzzahliger Bruchteile von ihnen sind durch Knotenlinien getrennt.

5. Oft wird die Frage besprochen: wird das Elektronenmikroskop Atome abbilden können? — Im Strahlengang, mit dem das gelingt, würde der Gegenlauf Elektronen auf Atome konzentrieren. Das heißt: die Wahrscheinlichkeit, mit den Elektronen Röntgenstrahlen zu erzeugen, könnte durch Konzentration der Strahlendichte auf Kernnähe erhöht, über den gewohnten geringen Nutzeffekt gesteigert werden, der auf ein rein zufälliges Treffen der kernnahen Bereiche großer Bremswahrscheinlichkeit zurückgeht. Man „zielte auf Atomkerne“.

Während noch offen steht, ob die Makrofelder von Elektronenlinsen derartiges vermögen, bedeutet das hier betrachtete Zusammenarbeiten der Mikrofelder des Kristallgitters ein „Zielen auf Netzebenen“, ja an den Kreuzungspunkten ein „Zielen auf Gittergerade“. Wir haben zu erwarten, daß ein Elektronenstrahl, der die Braggreflexion passiert, auf deren einer Seite eine gesteigerte, auf der anderen Seite eine abnorm geringe Röntgenintensität im Kristall erzeugt. Indem das Atomgitter zugleich optischer Apparat und geordnetes Objekt ist, gibt die Natur hier eine Wirkungsmöglichkeit, die über ein elektronenoptisches Zielen auf ein Einzelatom weit hinausgeht.

⁴⁾ Vgl. Beispiel und Gegenbeispiel bei I. Ackermann, Ann. Physik (6) **2**, 19 (1948) Abb. 7 u. 8.

⁵⁾ Vgl. Abb. 39 (Aufnahme von H. Voges) in W. Kossel, Erg. d. ex. Naturw. XVI, 318 (1937).

⁶⁾ Vgl. z. B. I. Ackermann, l. c. Abb. 9 und 18.

Die äußeren Umstände haben es bisher unmöglich gemacht, diese seit Jahren erwünschten und geplanten Versuche auszuführen⁷⁾. Es lohnt sich aber wohl, auf diese Zusammenhänge an besonderem Tage einmal in dieser einfachen Form hinzuweisen. Denn die scharfe Lokalisierung der Wellenbewegung in und neben den Netzebenen muß sich auch in anderen Phänomenen an unelastischen Vorgängen geltend machen. Die nahe liegende Frage, ob denn analog zur Erhöhung der Röntgenausbeute auch an den Kristallinterferenzen langsamer Neutronen merkliche Gebiete erhöhter Wahrscheinlichkeit von Kernprozessen zu erwarten seien, kann, da ja die Breite der Winkelgebiete von der Intensität der Wechselwirkung gegeben wird, nur mittels genauer Kenntnis kernstatistischer Tatsachen beurteilt werden.

Im Gegenbeispiel zu der eben betrachteten Erhöhung der Wechselwirkung haben wir eine Verminderung da zu erwarten, wo die Schwingungsbäuche zwischen die Netzebenen fallen. Die Bewegung hat dann anschaulich gesprochen ihre Maxima da, wo das Material „leer“ ist. Die Wahrscheinlichkeit unelastischer Vorgänge und damit einer aus der Form der kohärenten Wellenbewegung herausführenden Energie-Umwandlung, einer echten Absorption, muß hier vermindert sein.

6. Ein, wie mir scheint, unbezweifelbarer quantitativer Nachweis des letzteren Effekts liegt für Röntgenwellen offenbar bereits vor. Wir haben nahe dem Bragg-reflex eine abnorme Durchlässigkeit des Kristallmaterials zu erwarten. Es ist wohl anzunehmen, daß die von H. Determann⁸⁾ 1937 beobachteten „Kikuchibänder mit Röntgenstrahlen“ mindestens zu einem Teil auf dieser Erscheinung beruhen, ja, daß sie unerkant auch vorher in der Struktur der Gitterquellen-Linien mitgespielt hat. G. Borrmann⁹⁾ hat dann 1941 quantitativ gefunden, daß besonders gute Quarzkristalle in den Richtungen, für die man Extinktion erwartet, vielmehr abnorm durchlässig sind. Diese Durchlässigkeit steigt mit der Güte des Kristalls. Offenbar werden die Bündel herausgefiltert, die die Richtung minimalen Absorptionsvermögens einhalten. Borrmann weist zur Deutung auf die Lauesche Behandlung der dynamischen Theorie hin¹⁰⁾. Und eine soeben beim Abschluß dieses Manuskripts erschienene Mitteilung v. Laue¹¹⁾ zeigt sein lebhaftes Interesse an dieser Erscheinung; er erweitert die zunächst ohne Beachtung der Absorption verfahrenende dynamische Theorie, indem an Stelle der reellen periodischen Dichtefunktion eine komplexe zur Darstellung des Gitters dient.

Bei Elektronen muß diese Erscheinung einmal bei Kikuchibändern ins Auge gefaßt werden. Wir haben, da es sich um echte Absorption handelt, ein Phänomen vor uns, das sich gerade auch bei symmetrischem Durchtritt geltend machen muß,

⁷⁾ Eine sehr sorgfältig ausgeführte Diplomarbeit von W. Walkenhorst (Danzig 1934) in der die Röntgenstrahl-Ergiebigkeit an einer Cu-Einkristall-Antikathode in Abhängigkeit von der Einfallrichtung der Elektronen gegen das Kristallgitter geprüft und keinerlei Abnormitäten gefunden wurden, besaß, wie wir heute übersehen, noch nicht die für diese Wirkung erforderliche Richtungsschärfe der Elektronenstrahlen.

⁸⁾ H. Determann, *Schr. d. Naturf. Ges. Danzig XX*, S. 5, 1937; eine Aufnahme auch wiedergegeben in W. Kossel, *Röntgen-Interferenzen aus Gitterquellen*, *Erg. d. ex. Naturw.* XVI, 318, (1937).

⁹⁾ G. Borrmann, *Physik. Z.* 42, 157 (1941).

¹⁰⁾ l. c. S. 162.

¹¹⁾ M. v. Laue, *Acta Crystallographica*, 2, 106, April 1949.

und die Intensitätsverteilung — abnorme Absorption auf der einen, abnorme Durchlässigkeit auf der anderen Seite der Bragg-Richtungen — entspricht dem Habitus der Kikuchibänder. Außerdem aber ist der Effekt am Elektronenmikroskop in Frage zu ziehen: ein Kristallstück, dessen Lage z. B. einem im Winkel zwischen zwei Kikuchibändern gelegenen Punkt des Richtungsdiagrammes (Abb. 7) entspricht, muß abnorme Durchlässigkeit zeigen. Ob die bereits mehrfach beobachteten abnormen Durchlässigkeiten dünner Schichten für Elektronen von den hier betrachteten dynamisch-unelastischen Zusammenhängen erfaßt werden, wird erst bei genauer Richtungsbeobachtung zu entscheiden sein.

Frau Dipl.-Ing. C. Menzel danke ich für die Aufnahmen der Abb. 1 und Abb. 2.

Tübingen, Physikalisches Institut der Universität.

(Bei der Redaktion eingegangen am 4. Juli 1949.)

Zur Theorie der Kikuchibänder

Von *E. Fues* und *H. Riedel*

(Mit 3 Abbildungen)

Max v. Laue zum 70. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht

Die Ergebnisse einer Stuttgarter Dissertation¹⁾ über die Theorie der Kikuchibänder werden der vor kurzem veröffentlichten Theorie von K. Artmann²⁾ gegenübergestellt. Es zeigt sich, daß die letztere auf den Fall sehr tiefer, unsere Theorie auf den Fall seichterer Potentialrinnen der für das Band verantwortlichen Netzebenen beschränkt ist. Beide Fälle sind experimentell durch charakteristische Intensitätsverläufe unterschieden.

Vor kurzem hat K. Artmann eine Theorie der Kikuchibänder veröffentlicht¹⁾, die in sehr einleuchtender Weise begründet, warum in vielen Fällen diese Bänder so ungemein intensiv sind. Er berechnet im Sinne des Laueschen Reziprozitätssatzes die „Beleuchtung“, welche die Atome der dichtest besetzten Netzebenen erfahren, wenn aus dem Winkelbereich eines Bands von außen auf den Kristall eingestrahlt wird. Seine Überlegung läßt deshalb ganz ungewöhnlich große Beleuchtungsdichte erwarten, weil einerseits, wie aus der Fourier-Entwicklung entnommen werden kann, das Potential um diese Netzebenen Rinnen bzw. Schichten einer Tiefe von größenordnungsmäßig 50 und mehr Elektronenvolt bildet, andererseits die Einstrahlung unter so flachem Winkel gegen sie erfolgt, daß sich die Elektronen in ihnen gewissermaßen fangen und unter fortwährender Hin- und Her-Reflexion ihre ganze Intensität auf die Atome dieser Netzebenen konzentrieren. Dieser übergroße Beleuchtungseffekt hört auf bzw. wird schwächer, sobald die Translationsenergie der Elektronen quer zur Rinne groß genug wird, um ihre Wände zu überwinden.

Die so begründete Breite des Kikuchibands hängt naturgemäß von der Gestalt der Rinne ab, als deren formaler Ausdruck in der Theorie eine in gewissem Umfang willkürliche Konstante L (von der Dimension einer Länge) auftritt. Auf den Einwand des einen von uns²⁾, daß die visuelle Breite der beobachteten Bänder im allgemeinen recht gut mit dem Abstand zweier begrenzender Kikuchiliniien übereinstimmt, hat Artmann seine Theorie durch einen nächsten Näherungsschritt erweitert und zeigen können³⁾, daß bei Berücksichtigung der ersten „frei“ über

¹⁾ K. Artmann, Z. Physik **124**, 80 (1948) u. **125**, 225 (1948).

²⁾ E. Fues brieflich.

³⁾ Herr Artmann hat uns freundlicherweise vom Manuskript seiner ergänzenden Mitteilung schon vor der Veröffentlichung Kenntnis gegeben.

die Rinne weggelangen den Beugungswellen tatsächlich eine so starke Krümmung des Intensitätsquerschnitts am Ort der Kikuchilinen eintritt, daß diese bei subjektiver Beobachtung wie ziemlich scharfe Ränder des Bands wirken müssen. Mit dieser Ergänzung verspricht die Artmannsche Theorie, die von ihrem Verfasser zutreffend als die kurze Zusammenfassung eines dynamischen Vielstrahlproblems bezeichnet wird, eine sehr befriedigende Deutung vieler beobachteten Bänder zu liefern.

Es muß aber demgegenüber gesagt werden, daß durchaus nicht alle Kikuchibänder die Wirkung einer komplizierten Vielstrahlkopplung sind. In Abb. 1 ist

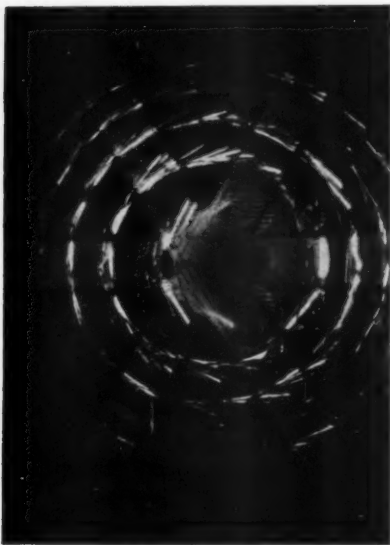


Abb. 1. Kikuchibänder einer Beugungsaufnahme mit schnellen Elektronen an Glimmer (Muskowit), aus dem Kossel-schen Institut.

können sowohl innerhalb wie außerhalb des Bands durch die Intensitätsstufen schwächerer, aber noch erkennbarer Nebenbänder etwas verfälscht sein. Aus diesem Grund ist keine völlige quantitative Übereinstimmung zu erwarten. Doch findet sich der berechnete Bandtypus mit der Einsattlung in der Mitte hier wie an anderen Stellen deutlich wieder.

Der Grund, warum die Artmannsche Theorie hier nicht zur Deutung herangezogen werden kann, liegt nicht etwa darin, daß Artmann an Beugungsaufnahmen in Reflexionsstellung denkt, während unsere Bänder bei der Durch-

z. B. eine Kossel-Möllenstedtsche Beugungsaufnahme an Glimmer wiedergegeben mit deutlichen Bändern und Intensitätsstufen⁴⁾, die sich in einfachster Weise aus einem Zwei- bzw. Dreistrahlfall verstehen lassen. Diese Bänder besitzen charakteristischerweise nicht das nach der Artmannschen Theorie stark überhöhte Intensitätsmaximum in der Bandmitte; daraus folgt schon, daß seine Gedankengänge hier nicht unmittelbar anzuwenden sind. Nach der Analyse der Streifensysteme in den Interferenzflecken Kossel-Möllenstedtscher Aufnahmen durch den einen von uns⁵⁾ war ferner zu erwarten, daß die Theorie wie dort so auch hier mit Zwei- bzw. Dreistrahlkopplungen das Auslangen findet. Dies hat die Durchrechnung aufs beste bestätigt⁶⁾, wie der in Abb. 2 enthaltene Vergleich von Theorie (Abb. 2a, Kurve $\alpha = 0,05$) und gemessenen Photometerkurven (2b) zeigt. Die letzteren sind an zwei in Abb. 1 senkrecht zum Band verlaufenden Querschnitten aufgenommen; sie

⁴⁾ Man vergleiche auch die Abb. 128 S. 331 in der 1. Aufl. des Buches von M. v. Laue, Materiewellen und ihre Interferenzen, in der die Bänder schön hervortreten.

⁵⁾ E. Fues, Ann. Physik V **43**, 538 (1943) und Z. Physik **125**, 531 (1949).

⁶⁾ H. Riedel, Stuttgarter Dissertation 1949.

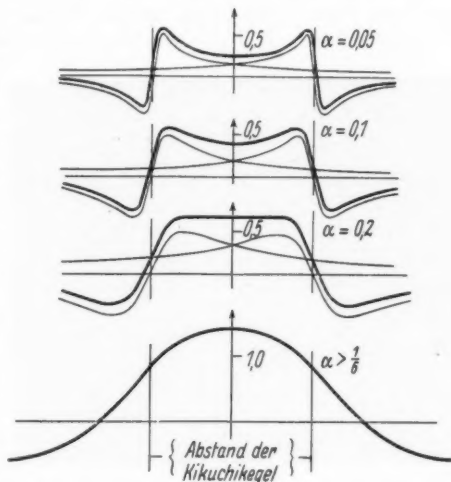
strahlung von Glimmerplättchen entstehen. Vielmehr ist dafür die Struktur des Glimmers verantwortlich zu machen. Die stärksten Reflexe, denen die Pseudo-Sechszähligkeit der Aufnahmen bei Einfall senkrecht zur Spaltebene zuzuschreiben ist, haben die Ordnungen (060) (331) ($\bar{3}\bar{3}\bar{1}$) und ihre Negativen. Die Fourierkomponente (060) z. B. entspricht der periodischen Wiederkehr besonders dicht und gewichtig besetzten Netzebenen innerhalb der Zelle, doch besitzen diese Netzebenen, wie man aus der Struktur nachrechnen kann, Potentialrinnen von einer

Tiefe, die nur etwa 18 e-Volt beträgt. Da ihnen nach Artmannscher Rechenweise ein Wert L gleich einem Sechstel des Netzebenenabstands von 1,5 Å zuzuschreiben wäre, so existiert kein „gebundener“ Zustand der Elektronen mehr, welcher der Rechnung nach seinem Muster zugrunde gelegt werden könnte. Der dazu nötige Betrag der Rinnentiefe wäre mindestens 67 e-Volt, vgl.¹⁾ und die nachfolgende Abschätzung. Man wird bei dichtest besetzten Netzebenen aus leichten Atomen (deren Kernanziehung schwächer wirkt) entsprechend weniger tiefe Potentialrinnen vorfinden. Außerdem können die dazwischen liegenden Potentialberge durch Atome, die zwischen den dichtest besetzten Netzebenen angeordnet sind, wesentlich abgetragen werden, wodurch die Rinnentiefe abermals herabgesetzt wird. Und schließlich sind die dichtest besetzten Netzebenen in Gittern verschiedener Struktur recht verschieden dicht besetzt (z. B. bei Ni (100) ein Atom auf

etwa 5 Å², bei Glimmer (060) auf etwa 10 Å². Alle drei Gründe bewirken bei Glimmer ziemlich seichte Potentialrinnen. Die übliche dynamische Rechnung mit Wellenfeldern aus je zwei verkoppelten Partialwellen an jedem Bandrand und überlagerter Wirkung beider Ränder in der Bandmitte ist dann voll berechtigt und führt z. B. zu dem in Abb. 2 mitgeteilten Resultat.

Man kann auf zweierlei Weise leicht überblicken, wann eine Vielstrahlkopplung eintritt, welche die Artmannsche Rechenweise notwendig und möglich macht:

Ein Kikuchiband werde durch die Kikuchilinen $f^2 = (f \pm \mathcal{G})^2$ ($\mathcal{G} = 2\pi g$ ein Gittervektor im 2π fach vergrößerten reziproken Gitter) berandet. Es kommt dann im wesentlichen durch Beugung des inkohärenten (teilweise auch des ko-



In Abb. 2a) Darstellung des Intensitätsüberschusses in Kikuchibändern über die Intensität des diffusen Streuhintergrunds. Die drei oberen Kurven stellen das Ergebnis der einfachen dynamischen Rechnung dar, wobei im Fall $\alpha = 0,2$ deren Gültigkeitsbereich schon etwas überschritten ist. Die dargestellte Intensität ist derjenigen des Streuhintergrunds zu überlagern; diese ist gleich eins zu setzen, falls alle Atome in der für das Band verantwortlichen Netzebenenschar untergebracht sind. Bei Glimmer mit seiner komplizierteren Struktur ist sie dagegen etwa mit dem Wert 1,7 zuzufügen. Die unterste Kurve gibt im Vergleich dazu Artmanns Ergebnis

hären) Streuhintergrunds an der Netzebenenschar der Ordnung g und durch Interferenz der abgelenkten mit der direkten Streustrahlung zustande. Diese Netzebenenschar wird innerhalb der dreidimensionalen Fourierentwicklung des Potentials durch eine eindimensionale Reihe dargestellt, welche im Fall der Spiegelsymmetrie zur Ebene $g \cdot r = 0$ sich mit reellen Amplituden wie folgt schreiben läßt

$$U(g \cdot r) = \sum_{-\infty}^{+\infty} U_{mg} e^{2\pi i m g \cdot r} = 2 \sum_0^{\infty} U_{mg} \cos(2\pi m g \cdot r).$$

Aus dieser Entwicklung tragen nur die Glieder mit ungeradem m zur Rinnentiefe bei, diese jedoch mit der vollen Werteschwankung 2 der Cosinusfunktion. Die



In Abb. 2b) sind Photometerkurven wiedergegeben, welche den gemessenen Intensitätsquerschnitt durch die Hauptbänder von Abb. 1 veranschaulichen

Die Breite der Rinne ist nach Artmanns und unseren Überlegungen durch ein $L \cong a/6 \cong a/2\pi = 1/|\mathcal{G}|$ gegeben. Und da bei Artmann die Energie des

⁷⁾ H. Bethe, Ann. Physik IV 87, 55 (1928).

Rinnentiefe R_g dieser Schar ergibt sich daher zu $R_g =$

$$4 \sum_0^{\infty} U_{mg}. \quad (\text{Die } \sum' \text{ ist}$$

nur über die ungeraden m zu erstrecken!). Die Fourieramplituden U_{mg} können nach der Methode von Bethe⁷⁾ abgeschätzt werden. Rein theoretisch gesprochen werden sie irgendwie schwanken; bei nicht zu komplizierter Basis und reiner Kernstreuung gilt aber, daß $U_{mg} \approx \frac{1}{m^2} U_g$, so daß

$$R_g \cong 4 U_g \left(1 + \frac{1}{9} + \frac{1}{25} + \dots \right) = \frac{4\pi^2}{8} U_g \cong 5 U_g.$$

In Wirklichkeit wird R_g ein wenig größer sein, weil die Mitwirkung der Elektronenhülle im Atomfaktor den Wert von U_g etwas stärker herabdrückt, als den Amplitudenwert der Oberschwingungen. Man kann dem etwa durch die Faustregel Rechnung tragen, daß der Faktor 5 in 6 abzuändern ist. Es gilt näherungsweise

$$R_g \approx 6 U_g.$$

Über die Bedeutung der Elektronenstoßanregung für die Dynamik der Molekülfelder organischer Verbindungen

Von H. Schüler, L. Reinebeck und A. Woeldike

(Mit 2 Abbildungen)

Max v. Laue zum 70. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht

Durch das Studium der Emissionsspektren organischer Verbindungen mit Hilfe der Elektronenstoßanregung in der Glimmentladung erhält man Einblick in die Zerfallsmöglichkeiten angeregter Moleküle. Nachweis kurzlebiger freier Radikale. Diese freien Radikale scheinen für die Deutung der Phosphoreszenz organischer Moleküle von Bedeutung zu sein.

Ferner wird ein „Blockierungseffekt“ beobachtet, dessen Deutung in der Massenverteilung innerhalb des Moleküls gesucht wird, und der eine Parallele in den Erscheinungen der Fluoreszenz hat.

Schließlich erhält man neue Gesichtspunkte dafür, wie weit man die Anregung eines Moleküls als lokalisiert oder als Gesamtanregung anzusprechen hat.

Es ist eine der Hauptaufgaben der Molekülphysik, sich Einblick in die dynamischen Vorgänge in Molekülfeldern zu verschaffen. Die sehr zahlreichen Untersuchungen an Raman- und Ultrarotspektren¹⁾ liefern die Unterlagen für die verschiedenen Schwingungsvorgänge der organischen Moleküle im Grundzustand. Eine Erweiterung in der Erfassung der Molekülfelder bildet die Absorptionsspektroskopie im Sichtbaren und Ultravioletten. Hier sind es vor allem die Elektronenübergänge, die mit dieser Beobachtungsweise erfaßt werden. Der weitaus größere Teil des sehr umfangreichen Untersuchungsmaterials besteht aus Absorptionen an Lösungen²⁾, da sich hier die Messungen experimentell besonders einfach durchführen lassen. Den Einfluß der Lösungsmittel sucht man dadurch abzuschätzen, daß man die gleiche Substanz in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht (s. z. B. die einschlägigen Arbeiten von G. Scheibe und K. L. Wolf und ihren Schülern). Jedoch besteht bei diesen Befunden in bezug auf die Erfassung der Vorgänge im Einzelmolekül stets der Nachteil, daß die beobachteten Effekte beeinflusst werden durch die Wechselwirkungen mit Nachbarmolekülen. Experimentell eindeutig


¹⁾ Zusammenfassungen: K. W. F. Kohlrusch, Der Smekal-Raman-Effekt; Struktur der Materie XII. Verlag J. Springer 1931; G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure; II Infrared and Raman Spectra; D. van Nostrand Comp., Inc., New York, 250 Fourth Avenue, 1945.

²⁾ Es sei hier verwiesen auf eine Zusammenfassung von Absorptionsspektren von Flüssigkeiten, Lösungen und fester Phase der Jahre 1931–1936 von M. Magat u. N. Maier, Paris, Hermann u. Cie., Editeurs; 6, Rue de la Sorbonne, 1943.

sind daher die Versuche in der Gasphase, wo die Absorption des isolierten Moleküls festgestellt wird³⁾. Diese Isolierung der Moleküle macht sich insofern günstig bemerkbar, als man mehr Bandenstrukturen beobachtet und so die Möglichkeit hat, Aufschluß über die Schwingungen über den angeregten Zuständen zu erhalten; außerdem kann man, da hier die Absorption des Lösungsmittels nicht stört, noch weiter ins Schumanngebiet gehen und so praktisch alle Anregungszustände der Moleküle erfassen.

Alle diese Beobachtungsmethoden, wobei noch die Fluoreszenz⁴⁾ einzuschließen ist, haben als gemeinsames Charakteristikum die Zuführung der Anregungsenergie durch eine Lichtwelle. Eine Erweiterung der Beurteilung der Eigenschaften von Molekülfeldern bildet daher die Möglichkeit, die Emissionsspektren durch Elektronenstoßanregung in der Glimmentladung zu erzeugen; denn diese Methode hat in der Atomphysik und in der Physik der zweiatomigen Moleküle entscheidende Resultate geliefert.

Nach diesen Erfahrungen sollte man von einer Emissionsspektroskopie organischer Substanzen eine außerordentliche Bereicherung von Spektren erwarten, die Übergängen zwischen höher angeregten Zuständen der vielatomigen Moleküle entsprächen. Die Beobachtungen zeigen aber etwas anderes: Wohl treten Emissionsspektren auf, die den ersten Anregungszuständen der Absorption entsprechen⁵⁾ (z. B. Benzol, Toluol, Anilin, Phenol, Diphenyl, Xylole usw.), aber Übergänge zwischen höher angeregten Zuständen können praktisch nicht nachgewiesen werden. Hier müssen andere, zunächst unerwartete Verhältnisse vorliegen.

Zahlreiche Versuche weisen nun darauf hin, daß bei bestimmten Molekülen angeregte Zustände existieren, in denen diese Moleküle in zwei Bruchstücke zerfallen, wobei ein Bruchstück im angeregten Zustand zurückbleibt⁶⁾. Dieser „natürliche Zerfall“ ist eine Moleküleigenschaft und hat mit einer gewaltsamen „Zerstörung“ des Moleküls nichts zu tun. Er findet seinen experimentellen Ausdruck in Versuchsreihen z. B. mit Monoderivaten des Benzols, die neben den arteigenen Spektren alle das gleiche identische Spektrum aufweisen. Es wurde beobachtet bei -X wo X = CH₃, C₂H₅, C₃H₇ (in n- und iso-Stellung), CH₂OH, CH₂CN, CH₂Cl, (CH₂)₂Cl, (CH₂)₃Cl, CHO, COOH, CH₂COOH, COOC₂H₅, CONH₂. Es handelt sich um einen direkten spektroskopischen Nachweis des sehr kurzlebigen Phenylradikals (C₆H₅)⁷⁾, dessen Existenz von chemischer Seite gefordert und durch gewisse Reaktionen chemisch durch Untersuchung der Endprodukte nachgewiesen ist⁸⁾.

Das Phenylradikal und ähnliche inzwischen durch ihre Spektren festgelegte Radikale, wie das TolyI-(CH₃-C₆H₄·), p-Anisyl-(OCH₃-C₆H₄·) und das Benzoylradikal (C₆H₅-CO·) stellen in der spektroskopischen Erforschung der Radikale

³⁾ Zusammenfassungen: H. Sponer u. E. Teller, *Rev. mod. Phys.* **13**, 75 (1941); H. Sponer, *Molekülspektren*, Verlag J. Springer, Berlin 1935.

⁴⁾ Siehe ³⁾ sowie die diesbezüglichen Arbeiten von Pringsheim und seiner Schule.


⁵⁾ W. H. Mc. Vicker, J. K. Marsh, A. W. Stewart, *J. chem. Soc. London* **123**, 2147 (1923); ebenda **125**, 1743 (1924); H. Schüler u. A. Woeldike, *Physik. Z.* **42**, 390 (1941).

⁶⁾ H. Schüler u. A. Woeldike, *Physik. Z.* **43**, 17 (1942).

⁷⁾ H. Schüler u. L. Reinebeck, *Z. Naturf.* (im Druck).

⁸⁾ Zusammenfassung: W. A. Waters, *Chemistry of Free Radicals*, Oxford Clarendon Press 1948.

einen Fortschritt dar, weil bisher spektroskopisch nur zweiatomige (CH , C_2 , OH , CN usw.) und höchstens dreiatomige Radikale⁹⁾ festgestellt worden sind. Abgesehen ist hier von dem stabilen Triphenylmethylradikal $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}\cdot$ (auch Tritylradikal genannt), dessen Lebensdauer so groß ist, daß man es chemisch als Substanz herstellen kann¹⁰⁾. Die Voraussetzung für das Auftreten der Spektren der aromatischen Radikale ist, daß angeregte Molekülzustände des untersuchten Benzolderivates derart liegen, daß das Radikal im angeregten Zustand entsteht und so durch sein Leuchten sichtbar wird.

Es gibt aber auch eine Reihe von Benzolderivaten, wo diese Bedingung nicht erfüllt ist. Z. B. zeigen die Substanzen -X mit $\text{X} = \text{OH}$, OCH_3 , SH , NH_2 , CN , F , Cl , Br , $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ kein Radikalleuchten. Wenn auch hier ein Zerfall in einem angeregten Molekülzustand eintreten sollte, dann kann es sich nur um die Entstehung zweier nicht angeregter Bruchstücke handeln, deren Nachweis jedoch in der Glimmentladung bisher nicht gelungen ist, denn dazu müßte man Bedingungen schaffen, die eine zusätzliche, nachträgliche Anregung der kurzlebigen Radikale gestattete.

Es tritt hier also durch die Beobachtungen bei Elektronenstoßanregung eine Moleküleigenschaft in Erscheinung, die durch Absorptionsversuche nicht erfaßt wird.

Ferner konnte, zunächst für einzelne Fälle, gezeigt werden, daß zwischen den Radikalspektren und den Phosphoreszenzspektren eine auffallende Ähnlichkeit besteht, so daß es nahe liegt anzunehmen, daß die Radikale als Träger des Phosphoreszenzleuchtens in Frage kommen¹¹⁾.

Noch eine weitere Differenzierung der Beobachtungskomplexe durch Elektronenstoß in der Glimmentladung gegenüber den Absorptionsversuchen ist beobachtet worden: Während in der Absorption bei Benzolderivaten durchweg eine Anregung der π -Elektronen des Ringes nachgewiesen werden kann, zeigt die Emission bei einem Teil der Substanzen die entsprechende Anregung, bei dem anderen Teil aber keine Ringanregung¹²⁾. Die Ringanregung wurde bisher beobachtet bei folgenden Benzolderivaten $\text{Y}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X}$:

$\text{Y}=\text{H}$ $\text{X}=\text{CH}_3$, C_2H_5 , C_3H_7 (in- n und iso-Stellung), OH , OCH_3 , NH_2 , CN , F ,
 CH_2OH , CH_2CN , $(\text{CH}_2)_2\text{Cl}$, $(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$, C_6H_5 , $\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$.

$\text{Y}=\text{CH}_3$ $\text{X}=\text{OH}$, NH_2 , CH_3

$\text{Y}=\text{OH}$ $\text{X}=\text{OH}$, OCH_3

$\text{Y}=\text{NH}_2$ $\text{X}=\text{NH}_2$

$\text{Y}=\text{C}_2\text{H}_5$ $\text{X}=\text{C}_2\text{H}_5$.

⁹⁾ CHO-Radikal: A. G. Gaydon u. H. G. Wolfhard, Trans. Faraday **1947**, 2012; NH_2 -Radikal: P. J. Dyne u. D. W. G. Style, Trans. Faraday **1947**, 2062; CH_2 -Radikal: P. Goldfinger, P. Le Goff, M. Letort, Comptes rendus **227**, 632 (1948).

¹⁰⁾ s. ⁸⁾ sowie W. Hüchel, Theor. Grundlagen der org. Chemie, 2. Bd. S. 361, Leipzig 1941, Akad. Verl. Ges. Becker u. Erler Kom.-Ges.

¹¹⁾ H. Schüler, A. Woeldicke, Z. Naturf. **1**, 214 (1946); H. Schüler, A. Woeldicke, L. Reinebeck, Z. Naturf. (im Druck).

¹²⁾ A. Woeldicke, Z. Naturf. **1**, 566 (1946).

, OH,
Abge-
Trityl-
Sub-
n der
chten
tsteht

nicht
SH,
n Zer-
h nur
hweis
man
kurz-

g eine
erfaßt

n den
chkeit
Phos-

ronen-
achtet
egung
on bei
n Teil
chtet

EN, F,

2012;
dikal:
Leipzig
Woel-

Y:

Y:

Y:

Y:

Y:

Y:

Y:

Ma

du

ka

ein

Wi

trit

Eff

ner

wo

da

ein

oba

vat

in e

in

Em

erfo

Sub

Par

zen

sanc

Fluc

beir

Es i

entl

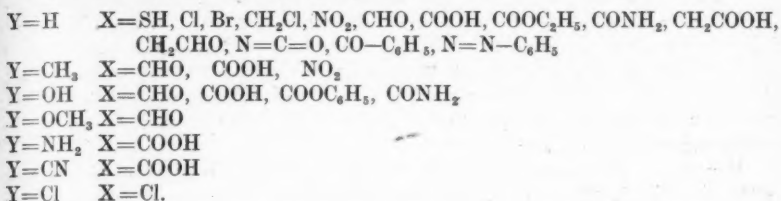
als

Fluc


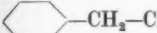
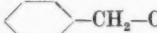
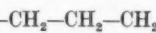
verh


Stöf

Blockierung der Ringanregung bei:



Es ist der Versuch gemacht worden, diesen Effekt durch die Verteilung der Massen im Molekül zu erklären. Immer wenn Atome oder Atomgruppen (2 Atome durch Doppelbindung verbunden) des Substituenten eine Masse >27 besitzen, kann die Ringanregung in der Glimmentladung nicht nachgewiesen werden; bei einer Masse des Substituenten ≤ 26 wird dagegen die Anregung beobachtet¹³⁾. Wird bei einem Substituenten „Blockierung“ der Ringanregung festgestellt, so tritt bei den Di- und Triderivaten, in denen dieser Substituent enthalten ist, dieser Effekt immer auf.

Auf die Frage, wie weit man den blockierenden Substituenten vom Ring trennen darf, ohne daß die Blockierung aufgehoben wird, gibt die Reihe -Cl, -CH₂-Cl, -CH₂-CH₂-Cl, -CH₂-CH₂-CH₂-Cl Antwort. Bei den beiden ersten Substanzen wird Blockierung, bei den beiden letzten dagegen Ringanregung beobachtet. Der Blockierungseffekt wird hier also noch über eine aber nicht mehr über zwei und mehr eingeschaltete CH₂-Gruppen hinweg beobachtet. — Bei etwas komplizierteren Substanzen wie Naphthalin und seinen Derivaten, d. h. bei kondensierten Ringen, äußert sich dieser Blockierungseffekt nicht in einer vollständigen Auslöschung der Anregung der gekoppelten Ringe, sondern in einer sehr starken Herabsetzung der Intensität. Die Ringanregung bei der

Emission von Chlor-Naphthalin , wo der Masse nach Blockierung

erfolgen sollte, ist gegenüber der entsprechenden von Naphthalinderivaten mit den Substituenten CH₃, OH, NH₂ und CN etwa um den Faktor 20 schwächer.

Der Effekt der „Blockierung“ bei Elektronenstoßanregung hat nun eine Parallele in dem Auftreten bzw. Ausbleiben der Ringanregung bei der Fluoreszenz¹³⁾. So hat Frau H. Sponer-Franck (nach einem freundlicherweise zugesandten Manuskript über Fluoreszenz-Spektroskopie) auch die Fluoreszenz von Fluorbenzol und Chlorbenzol untersucht und nur beim Fluorbenzol, aber nicht beim Chlorbenzol, die der Ringanregung entsprechende Fluoreszenz gefunden. Es ist also der gleiche Befund wie bei der Elektronenstoßanregung in der Glimmentladung. Diese Beobachtung beim Chlorbenzol ist um so beachtenswerter, als bei der Fluoreszenz nach Anregung durch Licht der Ausgangszustand der Fluoreszenz erst durch Stöße zweiter Art geschaffen wird, während bei den Druckverhältnissen der Emission in der Glimmentladung Energieübertragung durch Stöße zweiter Art im angeregten Zustand des Moleküls nicht in Frage kommt.

¹³⁾ Näheres s. H. Schüler, Z. Naturf. 2a, 556 (1947).


Diese Anzeichen sprechen dafür, daß das Ausbleiben der Ringanregung sowohl bei der Fluoreszenz als auch bei der Emission eine reine Moleküleigenschaft ist.

Über einen weiteren Fragenkomplex der Dynamik der Molekülfelder gibt schließlich noch die Kombination von Beobachtungen bei Elektronenstoßanregung in der Glimmentladung mit den Befunden der Absorption der gasförmigen Phase Aufschluß. Es handelt sich um die Frage, wie weit man in einem Molekülfeld von einer lokalisierten Anregung einer Atomgruppe sprechen darf oder eine Gesamtanregung des Moleküls annehmen muß.

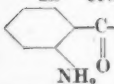
Wie allgemein bekannt, weisen die C=O-Gruppen der Ketone im Gebiet von 4000 bis 2800 Å einen Anregungszustand mit relativ kleiner Übergangswahrscheinlichkeit auf. (In der Absorption $\log \epsilon$ in der Größenordnung von 1–2; ϵ = Extinktionskoeffizient.) Die Absorption in der Gasphase sowie die Emission in der Glimmentladung lassen im allgemeinen nur Kontinua erkennen.

Beim Benzol und seinen einfachen Monoderivaten liegt im Bereich 2800 bis 2400 Å eine Anregung, die etwa um den Faktor 10 stärker ist als die der Ketone, hier werden Bandenstrukturen beobachtet. Diese Anregung wird den 6 π -Elektronen des Benzolringes zugeschrieben.

Betrachtet man nun Substanzen, die sowohl eine CO-Gruppe wie einen Benzolring enthalten, so wird man, wenn beide Gruppen durch einfache Bindungen genügend weit voneinander getrennt sind, sowohl die C=O- wie die Ringanregung beobachten. Stehen dagegen die beiden Gruppen in Konjugation, d. h. besteht eine ausgesprochene Wechselwirkung zwischen beiden, so ist von vornherein nicht selbstverständlich, ob man eine Lokalisierung der Anregung annehmen darf.

In dem einfachen Fall des Acetophenons  (Abb. 1 Spektrum b)

zeigt die Absorption in der Gasphase eine schwache kontinuierliche Anregung (3) in der C=O-Gegend und eine stärkere Absorption mit Bandenstruktur im Gebiete der Ringanregung (2). Hier zeigt sich also, daß auch bei der Konjugation des C=O zum Ring noch von einer Lokalisierung gesprochen werden darf.

In etwas komplizierteren Fällen, z. B. bei der o-Aminobenzoesäure , ist die Zuordnung der Anregungsgebiete nicht mehr so einfach,

weil im C=O-Gebiet eine ziemlich starke Anregung liegt. Hier bringt die Elektronenstoßanregung die Klärung: nach dem oben Gesagten blockiert die C=O-Gruppe die Ringanregung, deshalb muß die in der Emission beobachtete Anregung und damit das entsprechende Absorptionsspektrum der C=O-Gruppe zugeschrieben werden. Die auftretende starke Erhöhung der Anregungswahrscheinlichkeit der C=O-Gruppe ist an anderer Stelle diskutiert worden¹⁴⁾.

Es lassen sich bei zahlreichen Substanzen noch ähnliche Argumente dafür an-
geben, daß man bei der 1. Anregung des C=O und der ersten Anregung des Ringes einfacherer Molekülfelder von einer Lokalisierung sprechen darf. (Das gleiche gilt auch für die NO₂-Gruppe in Konjugation zum Ring.) Bei höheren Anregungszuständen ist dagegen damit zu rechnen, daß hier schon Anregung des Gesamtmoleküls in Frage kommen kann.

¹⁴⁾ H. Schüler, A. Woeldike, Z. Naturf. 2a, 658 (1947); H. Schüler, Z. Naturf. 3a, 313 (1948).

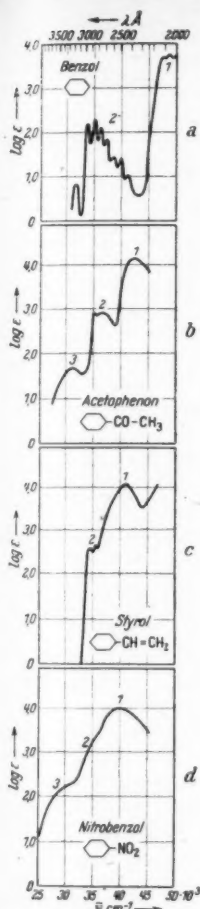


Abb. 1. a) Benzol (in Hexan) V. Henri, *Études de Photochimie*, Paris 1919. b) Acetophenon in Hexan) G. Scheibe, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **59**, 2620 (1926). c) Styrol (in Hexan) P. Ramart-Lucas, *Congrès de la Victoire, Soc. pour l'avancement des Sciences* 1945. d) Nitrobenzol (in Heptan) S. H. Mohler, *Lösungsspektren*, 27, 1937, Verl. G. Fischer, Jena.

Beiden von K. W. Hausser, R. Kuhn, A. Smakula und anderen Mitarbeitern¹⁵⁾ untersuchten Polyenen kann es sich im Hinblick auf die dort angegebenen Gesetzmäßigkeiten nur um eine Gesamtanregung handeln. Eine von Hausser aufgestellte Regel besagt nun, daß mit zunehmender Zahl der konjugierten Doppelbindungen die Anregungen systematisch in großen Schritten nach Rot rücken.

Es ist nun die Frage, ob die lokalisierten Anregungen vom Ring bzw. C=O in dem gleichen Maße wie die Gesamtanregung mit zunehmender Zahl der konjugierten Doppelbindungen im Molekül nach Rot verschoben werden. Diese Verhältnisse lassen sich aus den Kurven der Abb. 1 und 2 ersehen. Die Absorption von Benzol (a) läßt 2 Anregungsgebiete erkennen (mit 1 und 2 bezeichnet), die energetisch sehr weit auseinander liegen. Beim Acetophenon (b), wo eine C=O-Bindung in Konjugation zum Ring befindet, wird das ultraviolette Anregungsgebiet (1) gegenüber dem Gebiet (2) von Benzol erheblich nach längeren Wellen zu verschoben entsprechend der Hausserschen Regel. Da das Gebiet 2 beim Acetophenon (das nach den Befunden der Emission und der Absorption in der Gasphase (Banden) der Ringanregung zuzuordnen ist) gegenüber dem des Benzols praktisch nicht verschoben ist, so verringert sich der Abstand der Absorptionsgebiete 1–2 hier beträchtlich. (Wie bereits erwähnt, rührt Gebiet 3 von der 1. Anregung des C=O her.)

Dieses Einholen dieses Gebietes 2 (Ringanregung) durch die hohe Absorption 1 (Gesamtanregung) tritt in

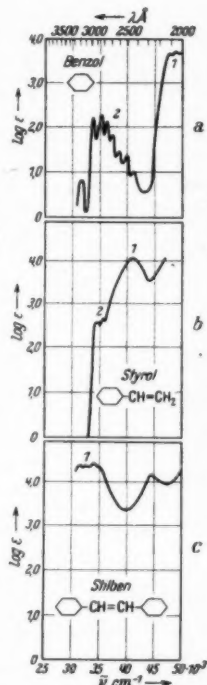


Abb. 2. a) Benzol (in Hexan) b) Styrol (in Hexan) c) Stilben (in Hexan) A. Smakula u. A. Wassermann, *Z. phys. Chem. A* **155**, 353 (1931).




¹⁵⁾ K. W. Hausser, *Z. techn. Physik* **14**, 10 (1934); K. W. Hausser, R. Kuhn, A. Smakula, E. Kuhn usw., *Z. physik. Ch. B* **29**, 363–454 (1935).

den Kurven von Styrol (c) und Nitrobenzol (d) noch stärker hervor. Während beim Acetophenon noch ein Minimum zwischen den Gebieten 1 und 2 zu erkennen ist, kann man beim Styrol (c) zwischen 1 und 2 kein Minimum mehr feststellen. Beim Nitrobenzol (d) ist es nach der Kurve sogar zunächst fraglich, ob man hier zwei getrennte Absorptionsgebiete 1 und 2 vor sich hat, aber die Absorption in der Gasphase zeigt deutlich 2 Gebiete, von denen das langwelligere (2) die typischen Banden der Ringanregung aufweist. (Die Anregung 3 des Nitrobenzols stellt die 1. Anregung der NO_2 -Gruppe dar.)

Das Heranrücken des hohen, kurzwelligen Absorptionsgebietes 1 an die ziemlich fest liegende Ringanregung (Gebiet 2) bei den 4 Substanzen der Abb. 1 läßt nach der Hauserschen Regel erwarten, daß bei noch erhöhter Zahl konjugierter Doppelbindungen im Molekül die Absorption 1 die Absorption 2 nicht nur einholen, sondern sogar überholen wird. Daß dieses tatsächlich der Fall ist, zeigt ein Vergleich der Spektren a, b, c der Abb. 2. Beim Stilben (c), bei dem im Gegensatz zum Styrol (b) noch in weiterer Benzolring hinzutritt, ist das Absorptionsgebiet 2 von der sehr starken Absorption 1 der Gesamtanregung vollständig überlagert. Die Lage von 1 entspricht der Hauserschen Regel.

Man sieht also, daß man bei der Zuordnung der Absorptionsgebiete bei den einfacheren Substanzen, bei denen nur eine Doppelbindung in Konjugation zum Benzolring steht, noch von einer Lokalisierung der 1. Anregungsstufe sprechen darf, während bei höheren Anregungszuständen die Kopplung der π -Elektronen der konjugierten Gruppen so stark wird, daß eine Gesamtanregung daraus resultiert. Bei komplizierteren Substanzen dagegen mit mehr konjugierten Doppelbindungen, wie z. B. Stilben, kann man nur noch Gesamtanregung beobachten, weil hier die lokalisierten Anregungen bereits überholt und damit verdeckt sind¹⁶⁾, falls sie überhaupt existieren. Das Stilben ist aber der einfachste Vertreter der Diphenylpolyene ($\text{C}_6\text{H}_5-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{C}_6\text{H}_5$), an denen Hausser die erwähnte Gesetzmäßigkeit festgestellt hat. Es ist so verständlich, daß die reinen Phänomene der 1. Gesamtanregung von Hausser beobachtet werden konnten, da infolge der Überholung die lokalisierten Anregungen der einzelnen Gruppen nicht in Erscheinung treten, und sich so seine Beobachtungsphänomene außerordentlich vereinfachen.

Diese Betrachtungen weisen darauf hin, daß die Einführung der Emissionsspektroskopie mit Hilfe der Elektronenstoßanregung in der Glimmentladung neue Gesichtspunkte für die Dynamik der Molekülfelder organischer Substanzen liefert.

¹⁶⁾ Ein weiteres Beispiel für eine solche Überholung zeigen die Absorptionskurven von Benzol , Naphthalin  und Anthracen , wo die der

1. Ringanregung des Benzols entsprechende Anregung noch bei Naphthalin zu erkennen ist, vom Anthracen ab aber wird sie von der nach Rot rückenden Gesamtanregung überholt (s. B. Eistert: *Chemismus und Konstitution* S. 151, Enke-Verlag 1948).

Hechingen, Kaiser-Wilhelm-Institut für Physik.

(Bei der Redaktion eingegangen am 2. Juli 1949.)

Zur inneren Feld-Theorie und Untersuchungsmethodik der dielektrischen Relaxation in Dipolflüssigkeiten

Von Erich Fischer

Max v. Laue zum 70. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht

Die Onsager-Kirkwoodsche innere Feld-Theorie der elektrischen Polarisierung wird auf die Relaxation erweitert durch Ableitung praktisch brauchbarer Formeln zur Auswertung der Relaxationszeit aus den bei Hochfrequenz gemessenen Größen ϵ' und ϵ'' ($\epsilon = \epsilon' - i\epsilon''$). Die Ergebnisse lassen sich mit den unter Annahme des Clausius-Mosottischen Feldes abgeleiteten Debyeschen Formeln durch Angabe von Reduktionsfaktoren in Beziehung setzen und mit der Theorie der Rotationsbehinderung vergleichen. Die Möglichkeit der experimentellen Prüfung der theoretischen Ansätze für das innere Feld durch Heranziehung von Relaxationsuntersuchungen (im Hinblick auf eine nachfolgende exper. Arbeit) und deren Bedeutung für die Behandlung der Assoziationsprobleme in Dipolflüssigkeiten werden diskutiert.

Der Zusammenhang zwischen dem äußeren elektrischen Feld, welches einem Dielektrikum aufgeprägt wird, und dem inneren Feld, welches als Folge des äußeren auf die einzelne Partikel des Dielektrikums wirkt, ist von allgemeiner Bedeutung in weiten Bereichen des durch die v. Lauesche Entdeckung (1912) erschlossenen Gebietes der Festkörperstrukturphysik und für die Probleme der Flüssigkeitsstruktur, die in Wechselbeziehung damit und im Anschluß an die Konzeption der polaren Moleküle (Debye 1912) in Erscheinung traten. Kommt insbesondere eine Rotation polarer Moleküle unter Mitwirkung eines elektrischen Feldes von nicht zu hoher Frequenz in Frage, so läßt bekanntlich der Clausius-Mosottische Ansatz des inneren Feldes die Wechselwirkung (Rotationskopplung) benachbarter Moleküle unberücksichtigt und führt daher nur für Gase und verdünnte Lösungen zu einer quantitativen Beziehung¹⁾ zwischen den phänomenologischen (ϵ' , ϵ'' , $\epsilon = \epsilon' - i\epsilon''$) und den molekularen (α , μ , ν_n , τ) Größen²⁾. Zwei Wege sind eingeschlagen worden zur Erweiterung auf reine polare Flüssigkeiten, die auch entsprechende Bedeutung für den aus polaren Molekülen aufgebauten Festkörper besitzen. Debye³⁾ ergänzte das nach Clausius-Mosotti berechnete innere

¹⁾ P. Debye, Polare Molekeln, Verlag S. Hirzel, Leipzig 1929.

²⁾ α = Polarisierbarkeit, μ = Dipolmoment, ν_n = Rotationseigenfrequenzen (bei Gasen), τ = Relaxationszeit (Flüssigkeit, Festkörper).

³⁾ P. Debye, Physik. Z. **36**, 100 u. 193 (1935); s. a. F. H. Müller, Physik. Z. **38**, 498 (1937); Z. Elektrochem. **43**, 863 (1937).

Feld durch ein Rotationsbehinderungspotential, welches die Rotationskopplung der Dipole im Sinne eines quasikristallinen Flüssigkeitsmodells berücksichtigt; der zuerst für die statische elektrische Polarisierung benutzte Ansatz ließ anschließend auch die Folgerung für die Relaxation ziehen⁴⁾. Onsager⁵⁾ und Kirkwood⁶⁾ führten dagegen eine radikale Neuberechnung des inneren Feldes durch, welche von vornherein die Wechselwirkung auf einfache Weise als Rückwirkung des Eigenfeldes des Dipols durch das umgebende Dielektrikum zu erfassen sucht; die von ihnen abgeleitete Beziehung zwischen der statischen DK ϵ_0 , dem Brech.-Index n und dem Moment μ wird in neuerer Zeit vielfach benutzt⁷⁾. Versuche zur Erweiterung der Onsager-Kirkwood'schen Theorie auf die Erscheinung der Dispersion und Absorption im Kurzwellengebiet infolge der Relaxation der Dipolorientierung haben noch nicht zu einer definitiven Prüfung ihrer Anwendbarkeit geführt, deshalb soll diese Frage hier zusammenhängend behandelt werden durch Ableitung praktisch benutzbarer Formeln zur Auswertung der Relaxationszeiten, so daß die experimentelle Prüfung unmittelbar anschließen kann. Die Ergebnisse des Debyeschen Ansatzes, die wir zunächst zusammenstellen, werden in die Betrachtung einbezogen und mit den aus dem Onsager'schen Feldansatz folgenden verglichen.

I

Die von Debye ursprünglich für Gase und verdünnte Lösungen aufgestellte Beziehung zwischen der DK und den molekularen Größen Polarisierbarkeit α und Dipolmoment μ basiert auf der Clausius-Mosottischen Hypothese eines inneren Feldes $F = E + \frac{4\pi}{3} P = \frac{\epsilon + 2}{3} E$ und hat die Form

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi N}{3} \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \frac{1}{1 + i\omega\tau} \right) \quad (1)$$

oder

$$\frac{3(\epsilon - n^2)}{(\epsilon + 2)(n^2 + 2)} = \frac{4\pi N}{3} \frac{\mu^2}{3kT} \frac{1}{1 + i\omega\tau} = \frac{3(\epsilon_0 - n^2)}{(\epsilon_0 + 2)(n^2 + 2)} \frac{1}{1 + i\omega\tau}$$

mit

$$\frac{4\pi N}{3} \alpha = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}.$$

Der Relaxation der Dipolorientierung im Falle der Flüssigkeit haben wir dabei durch den Faktor $\frac{1}{1 + i\omega\tau}$ Rechnung getragen und mit ϵ_0 und $\epsilon_\infty = n^2$ sind die Werte der DK für niedrige ($\omega \rightarrow 0$) und für optische ($\omega \rightarrow \infty$) Frequenzen bezeichnet; N ist die Anzahl der Dipolmoleküle pro cm^3 . Durch Einführung einer komplexen DK $\epsilon = \epsilon' - i\epsilon''$ gelingt es dann, ϵ' und ϵ'' aus (1) explizit als Funktion der Kreisfrequenz ω anzugeben.

$$\epsilon' = n^2 + \frac{\epsilon_0 - n^2}{1 + \left(\frac{\epsilon_0 + 2}{n^2 + 2}\right)^2 \omega^2 \tau^2}, \quad \epsilon'' = \frac{\epsilon_0 - n^2}{1 + \left(\frac{\epsilon_0 + 2}{n^2 + 2}\right)^2 \omega^2 \tau^2} \frac{\epsilon_0 + 2}{n^2 + 2} \omega \tau. \quad (2)$$

⁴⁾ P. Debye u. W. Ramm, Ann. Physik, (5) 28, 28 (1937); E. Fischer, Physik. Z. 40, 645 (1939).

⁵⁾ L. Onsager, J. Amer. chem. Soc. 58, 1486 (1936).

⁶⁾ J. G. Kirkwood, J. chem. Physics 7, 592 (1939).

⁷⁾ s. R. Mecke, Z. Elektrochem. 52, 269 (1948).

Dabei ist

$$\epsilon_0 - n^2 = \frac{(\epsilon_0 + 2)(n^2 + 2)}{3} \frac{4\pi N}{3} \frac{\mu^2}{3kT} \quad (3)$$

So gilt für den dielektrischen Verlust W (in erg/sec cm³) bei längeren Wellen ($\omega^2 \tau^2 \ll 1$)

$$W = \epsilon'' \omega \frac{E^2}{8\pi}, \quad \epsilon'' = \frac{(\epsilon_0 + 2)^2}{3} \frac{4\pi N}{3} \frac{\mu^2}{3kT} \omega \tau, \quad (4)$$

eine Beziehung, die zur Bestimmung der Relaxationszeiten einer großen Anzahl von Dipolmolekülen in verdünnten Lösungen diene, in denen die Dipolwechselwirkung praktisch ausgeschaltet ist⁸⁾.

Für reine Dipolflüssigkeiten (und konzentrierte Lösungen) tritt der Debye'sche Ansatz eines Behinderungspotentials $U = -U_0 \cos \vartheta'$ hinzu, mit welchem die Dipole an momentane Vorzugsrichtungen gekoppelt sind (ϑ' = Winkel zwischen Moment und Vorzugsrichtung). Es folgt, daß die Dipolpolarisation $\frac{4\pi N}{3} \frac{\mu^2}{3kT}$ und auch die Relaxationszeit τ gegenüber dem Fall des in verdünnter Lösung „frei“ rotierenden Moleküls herabgesetzt sind, was durch sogen. Reduktionsfaktoren R und R' ausgedrückt wird.

An Stelle der Gleichungen (1), (2), (3), (4) treten dann:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi N}{3} \left(\alpha + R \cdot \frac{\mu^2}{3kT} \cdot \frac{1}{1 + i\omega R' \tau} \right), \quad R, R' < 1 \quad (1')$$

$$\epsilon' - n^2 = \frac{\epsilon_0 - n^2}{1 + \left(\frac{\epsilon_0 + 2}{n^2 + 2} \right)^2 \omega^2 R^2 \tau^2}, \quad \epsilon'' = \frac{\epsilon_0 - n^2}{1 + \left(\frac{\epsilon_0 + 2}{n^2 + 2} \right)^2 \omega^2 R^2 \tau^2} \cdot \frac{\epsilon_0 + 2}{n^2 + 2} \omega R' \tau \quad (2')$$

$$\epsilon_0 - n^2 = \frac{(\epsilon_0 + 2)(n^2 + 2)}{3} R \frac{4\pi N}{3} \frac{\mu^2}{3kT} \quad (3')$$

$$\epsilon'' = \frac{(\epsilon_0 + 2)^2}{3} R \cdot \frac{4\pi N}{3} \frac{\mu^2}{3kT} \omega R' \tau. \quad (4')$$

Für $U_0 = 0$ (sehr verdünnte Lösung) ist $R = R' = 1$.

Wenn die Kopplungsenergie $U_0 \gg kT$ ist, gilt $R \approx \frac{2kT}{U}$ und $R = R'$. Für $U_0 \ll kT$ ergibt sich formal eine Aufspaltung des Dipolgliedes von (1') in eine Summe von Faktoren $\frac{1}{1 + i\omega R'_i \tau_i}$, was eine Verformung der einfachen Debye-Kurve durch das Einsetzen der Dipolwechselwirkung bedeutet. Es ist im Interesse klarer begrifflicher Trennung zweckmäßig, von einer Aufspaltung in verschiedene Relaxationszeiten nur zu sprechen, wenn diese von der Struktur des einzelnen Moleküls herrührt (Molekülform, drehbare Gruppe) und entsprechend einfach modellmäßig beschrieben werden kann, dagegen im Falle der Dipolwechselwirkung das Resultat als eine Verformung der Debye-Kurve zu bezeichnen. Die Größe R (bzw. U_0) wird nicht direkt berechnet, sondern muß den experimentellen Werten ϵ_0 , n^2 und μ angepaßt werden, $R = \frac{3(\epsilon_0 - n^2)}{(\epsilon_0 + 2)(n^2 + 2)} \frac{4\pi N}{3} \frac{\mu^2}{3kT}$. Eine Prüfung

⁸⁾ E. Fischer, Physik. Z. 40, 695 (1939) u. Z. Naturforsch. in Druck.

des Ansatzes ist im Falle $U_0 \gg kT$, wofür $R = R'$ gelten soll, durch Vergleich von R und R' (evtl. auch durch Mitheranziehung des Sättigungseffekts der DK), also jedenfalls durch Einbeziehung von Relaxationsuntersuchungen möglich.

II

Die Onsagersche Theorie des inneren Feldes in Dipolflüssigkeiten gibt im Unterschied zum Debyeschen Ansatz eine direkte Berechnung der Korrektur und führt zu folgender Gleichung

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi N}{3} \left[\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \frac{3\varepsilon(n^2 + 2)}{(2\varepsilon + n^2)(\varepsilon + 2)} \cdot \frac{1}{1 + i\omega\tau} \right] \quad (1')$$

oder

$$\frac{(\varepsilon - n^2)(2\varepsilon + n^2)}{\varepsilon(n^2 + 2)^2} = \frac{4\pi N}{3} \frac{\mu^2}{3kT} \frac{1}{1 + i\omega\tau} = \frac{(\varepsilon_0 - n^2)(2\varepsilon_0 + n^2)}{\varepsilon_0(n^2 + 2)^2} \cdot \frac{1}{1 + i\omega\tau}$$

mit

$$\frac{4\pi N}{3} \alpha = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}.$$

Der vorher definierte Reduktionsfaktor R für die statische Dipolpolarisation wird also zu

$$R \text{ (Onsager)} = \frac{3\varepsilon_0(n^2 + 2)}{(2\varepsilon_0 + n^2)(\varepsilon_0 + 2)}$$

bestimmt.

In (1'') haben wir der Onsager-Gleichung den Relaxationsfaktor $\frac{1}{1 + i\omega\tau}$ zugefügt. Wenn man entsprechend wieder eine komplexe DK $\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon''$ ansetzt, lassen sich ε' und ε'' nicht mehr wie unter I in einfacher Weise als Funktionen von ω angeben, da die Gleichung nicht mehr linear in ε ist. ε' und ε'' sind dann als ausgewählte Wurzeln eines quadratischen Gleichungssystems praktisch nur numerisch für jeden Einzelfall auszurechnen. Die ε' - und ε'' -Kurven müssen also von den bekannten Debyeschen Kurven $\varepsilon' = A + \frac{B}{1 + x^2}$, $\varepsilon'' = \frac{Cx}{1 + x^2}$ ($x \sim \omega\tau$) abweichen. Für einzelne Fälle hat das H. C. Bolton⁹⁾ durch numerische Auswertung und Darstellung in einer ε' , ε'' -Ebene veranschaulicht.

Für die Auswertung der ε' - und ε'' -Kurven zur Bestimmung der Relaxationszeit τ ist es nun wichtig zu wissen, ob und mit welcher Näherung im Rahmen der Onsagerschen Theorie einfache Ausdrücke, welche an die Debyeschen Formeln anschließen, verwendet werden können.

a) R. H. Cole¹⁰⁾ kommt zu einer Näherung mit Debyekurven, indem er in der Onsager-Gleichung (1'') $\frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + n^2} \approx \frac{3}{2}$ setzt. Es ergibt sich dann

$$\varepsilon' = n^2 + \frac{\varepsilon_0 - n^2}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad \varepsilon'' = \frac{\varepsilon_0 - n^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \omega \tau \quad (6)$$

⁹⁾ H. C. Bolton, J. chem. Physics 16, 486 (1948).

¹⁰⁾ R. H. Cole, J. chem. Physics 6, 385 (1938).

mit

$$\epsilon_0 - n^2 = \frac{\epsilon_0 (n^2 + 2)^2}{(2\epsilon_0 + n^2)} \frac{4\pi}{3} N \frac{\mu^2}{3kT}. \quad (7)$$

Für die in I definierten Reduktionsfaktoren R und R' folgt durch Vergleich von (6) und (7) mit (2) und (3)

$$R = \frac{3\epsilon_0 (n^2 + 2)}{(2\epsilon_0 + n^2)(\epsilon_0 + 2)} \approx \left[\frac{3}{2} \frac{n^2 + 2}{\epsilon_0 + 2} \right], \quad R' = \frac{n^2 + 2}{\epsilon_0 + 2}. \quad (8)$$

Im Unterschied zur Debyeschen Theorie der Rotationsbehinderung, in welcher $R = R'$ für $U_0 \gg kT$ gilt, ist $R = \frac{3\epsilon_0}{2\epsilon_0 + 2} R' \approx \left[\frac{3}{2} R' \right]$.

Die Colesche Näherung ist für Flüssigkeiten gedacht, für welche $\epsilon_0 \gg n^2$ ist. Aber selbst dann ist die Näherung nur ausreichend für den (langwelligen) Anfangsteil der Dispersionskurve, da für $\omega \rightarrow \infty$ $\epsilon \rightarrow \epsilon_\infty = n^2$ und $\frac{3\epsilon}{2\epsilon + n^2} \rightarrow 1$ geht und im Zwischengebiet der Imaginärteil von $\frac{3\epsilon}{2\epsilon + n^2}$ in seinem Absolutwert nicht klein gegen den Realteil ist.

b) Zum Zwecke der begrifflichen Klärung sei der Coleschen Näherung der Fall gegenüber gestellt, daß die Formeln (6), (7), (8) ohne die in Klammern [] angegebenen Näherungen für $\epsilon_0 \gg n^2$ streng gelten. Dazu müßte in dem Dipolglied der Onsager-Gleichung $(1'') \frac{3\epsilon}{2\epsilon + n^2} = \frac{3\epsilon_0}{2\epsilon_0 + n^2} = b$ (reell) gesetzt werden, wie man leicht verifizieren kann. Diese Abänderung würde bedeuten, daß für die in Richtung des äußeren Feldes weisende Komponente des Onsagerschen inneren Feldes $F_e = \frac{\epsilon(n^2 + 2)}{(2\epsilon + n^2)} E$, welche die Ausrichtung der Dipole bewirkt, die statische DK ϵ_0 auch bei hohen Frequenzen maßgebend bleibt, also eine starre elektrische Verkopplung zwischen dem Dipol und seiner Umgebung eingeführt wird. Die Rolle des Feldes F_e ersieht man aus der mit (1) bzw. (1'') identischen Gleichung

$$P = \frac{\epsilon - 1}{4\pi} E = N \alpha \cdot F_{CM} + \frac{N\mu^2}{3kT} \cdot F_e \cdot \frac{1}{1 + i\omega\tau} \quad (9)$$

in welcher $F_{CM} = \frac{\epsilon + 2}{3} \cdot E$ das für die optische Polarisation gültige Clausius-Mosotti-Feld bedeutet.

Ganz allgemein erhält man, ebenso wie im soeben betrachteten Fall $F_e = b \cdot E$ (b reell), Debyekurven für ϵ' und ϵ'' , wenn die für die Dipolorientierung maßgebende Komponente des inneren Feldes die in ϵ lineare Form $F_e = (a\epsilon + b)E$ hat (a, b reell). Eine Verallgemeinerung der Rechnung, die von (1) zu (2) führt, zeigt nämlich, daß für ϵ' und ϵ'' die Debyeschen Funktionen (2) erhalten werden, wobei an Stelle von $\frac{\epsilon_0 + 2}{n^2 + 2}$ der Ausdruck $\frac{a\epsilon_0 + b}{a n^2 + b}$ tritt.

Die Onsager-Gleichung ist also mit der in ihr enthaltenen Angabe über die Größe des inneren Feldes dadurch charakterisiert, daß der Ausdruck $\frac{\epsilon(n^2 + 2)}{(2\epsilon + n^2)} E$ für F_e nicht die lineare Form $(a\epsilon + b)E$ hat und damit zu Abweichungen von

Debye-Kurven für ε' und ε'' führt. In einem solchen Fall wollen wir allgemein von „Strukturrelaxation“ sprechen („Struktur“ = „Flüssigkeitsstruktur“) und damit einem früher gebrauchten Ausdruck¹¹⁾ einen bestimmten Sinn geben.

Es ergibt sich nun die Aufgabe, bei Annahme der von der Onsagerschen Theorie gegebenen Deformation der Debye-Kurven die Auswertungsverfahren zur Bestimmung von τ anzugeben und, da dieselben praktisch stets Näherungen in Richtung auf die Debyeschen Formeln sein werden, ihre Genauigkeit und Gültigkeitsgrenzen festzustellen. Das gelingt, wie im folgenden gezeigt wird, bei der Messung von τ in verdünnter Lösung (s. IIc), aus dem dielektrischen Verlust (bzw. ε'') bei längeren Wellen ($\omega^2 \tau^2 \ll 1$) (s. IIId) und aus der Frequenz, bei welcher ε' um die Hälfte der Differenz $\varepsilon_0 - n^2$ abgefallen ist (s. IIe).

c) Für eine verdünnte Lösung von Dipolen gilt die folgende Onsager-Gleichung⁵⁾, der wir den Relaxationsfaktor $\frac{1}{1 + i \omega \tau}$ zufügen.

$$(\varepsilon - 1) = 3 \cdot \frac{(n_1^2 - 1) \varepsilon}{(2\varepsilon + n_1^2)} \cdot \frac{f_1 N}{N_L} v_1 + 3 \frac{(n_2^2 - 1) \varepsilon f_2 N}{(2\varepsilon + n_2^2) N_L} v_2 + \frac{4\pi f_2 N}{3} \frac{\mu^2}{3kT} \frac{\varepsilon(2\varepsilon + 1)(n_2^2 + 2)^2}{(2\varepsilon + n_2^2)^2} \cdot \frac{1}{1 + i \omega \tau}, \quad (10)$$

was gleichbedeutend ist mit

$$\frac{1}{1 + i \omega \tau} \cdot \frac{\varepsilon^2 (n_2^2 + 2)^2 4\pi f_2 N}{(2\varepsilon + n_2^2)^2} \frac{\mu^2}{3} \frac{1}{3kT} = f_1 v_1 \cdot \frac{\varepsilon(\varepsilon - n_1^2)}{(2\varepsilon + n_1^2)} + f_2 v_2 \frac{\varepsilon(\varepsilon - n_2^2)}{(2\varepsilon + n_2^2)}. \quad (10')$$

Mit n_1^2 , n_2^2 , v_1 , v_2 sind die optische DK und die Molvolumina für die reinen Komponenten bezeichnet, f_1 und f_2 sind die Molenbrüche und N ist die Gesamtzahl der Moleküle in 1 cm^3 . Für sehr verdünnte Lösung ($f_2 \ll f_1 \approx 1$) kann für die rechte Seite $v_1 \frac{\varepsilon(\varepsilon - n_1^2)}{(2\varepsilon + n_1^2)}$ gesetzt werden und es ist dann

$$\frac{4\pi f_2 N}{3} \frac{\mu^2}{3kT} \frac{1}{1 + i \omega \tau} = (\varepsilon - n_1^2) v_1 \frac{(2\varepsilon + n_2^2)^2}{(2\varepsilon + n_1^2)(n_2^2 + 2)^2 \cdot \varepsilon}. \quad (10'')$$

Es ist ferner $\varepsilon_0 - n_1^2 \ll n_1^2$ und damit werden $(\varepsilon' - n_1^2)$ bzw. $\varepsilon_0 - \varepsilon'$ und ε'' [$(\varepsilon_0 - n_1^2) \ll n_1^2$] $\ll n_1^2$ sein. Wenn wir in $\frac{(2\varepsilon + n_2^2)^2}{(2\varepsilon + n_1^2)\varepsilon}$ die DK $\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \varepsilon_0 - (\varepsilon_0 - \varepsilon') - i\varepsilon''$ setzen und $\varepsilon_0 - \varepsilon'$, $\varepsilon'' \ll \varepsilon_0$ beachten, erhalten wir den reellen Ausdruck $\frac{(2\varepsilon_0 + n_2^2)^2}{(2\varepsilon_0 + n_1^2)\varepsilon_0}$ als eine Näherung, die in diesem Fall auch für höhere Frequenzen noch brauchbar ist im Gegensatz zu derjenigen von Cole. Die Zerlegung von $\varepsilon - n_1^2 = \varepsilon' - n_1^2 - i\varepsilon''$ führt dann mit dieser Vereinfachung der Gleichung (10'') zu

$$\varepsilon' = n_1^2 + \frac{\varepsilon_0 - n_1^2}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad \varepsilon'' = \frac{\varepsilon_0 - n_1^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \omega \tau, \quad (11)$$

mit

$$\varepsilon_0 - n_1^2 = \frac{(2\varepsilon_0 + n_1^2)(n_2^2 + 2)^2 \varepsilon_0}{(2\varepsilon_0 + n_2^2)^2} \cdot \frac{4\pi f_2 N}{3} v_1 \frac{\mu^2}{3kT}. \quad (12)$$

¹¹⁾ F. H. Müller, Z. Elektrochem. **43**, 863 (1937); J. Malsch, Z. techn. Physik **17**, 423 (1936); Ann. Physik (5) **29**, 48 (1937).

Wie der Vergleich von (11) mit (2) zeigt, ergeben sich für die Berechnung von τ aus den zu messenden Größen ε' und ε'' (und aus ε_0 und n^2) praktisch dieselben Formeln wie in der ursprünglich für verdünnte Lösungen entwickelten Debye-schen Theorie, da in diesem Fall in (2) $\frac{\varepsilon_0 + 2}{n^2 + 2} \approx 1$ ist. Nur der aus (12) berechnete Wert des Dipolmoments ist gegenüber dem nach Debye aus (3) berechneten etwas verschieden¹²⁾. Die Übereinstimmung in der Auswertung der Relaxationszeit geht dann bei etwas höheren Dipolkonzentrationen verloren, hauptsächlich weil dann $\frac{\varepsilon_0 + 2}{n^2 + 2}$ nicht mehr gleich 1 gesetzt werden kann.

d) R. H. Cole hat seine Näherung im Hinblick auf die Voraussetzung $\varepsilon_0 \gg n^2$ gegeben und wir bemerkten bereits (unter IIa), daß sie nur dem langwelligen Teil der Dispersionskurve ($\omega^2 \tau^2 \ll 1$) angepaßt ist. Wenn man nun die Einschränkung $\omega^2 \tau^2 \ll 1$ annimmt, die bei den dielektrischen Verlustmessungen bei längeren Wellen erfüllt ist, so läßt sich zeigen, daß man von der Voraussetzung $\varepsilon_0 \gg n^2$ frei wird, d. h. man kann für Flüssigkeiten beliebiger DK ε_0 im Rahmen der Onsagerschen Theorie die Relaxationszeit τ aus der dielektrischen Verlustmessung mit beliebiger Genauigkeit nach einer Debyeformel auswerten; die Colesche Näherung erfährt damit eine Verbesserung bzw. es läßt sich bei ihrer Verwendung die Abweichung von der genauen Anpassung an die Onsagersche Theorie angeben.

Wir gehen aus von der mit dem Relaxationsfaktor versehenen Onsagerschen Gleichung

$$\frac{(\varepsilon - n^2)(2\varepsilon + n^2)}{\varepsilon} = \frac{(\varepsilon_0 - n^2)(2\varepsilon_0 + n^2)}{\varepsilon_0} \cdot \frac{1}{1 + i\omega\tau} = \frac{A}{1 + i\omega\tau}.$$

Durch Einführung von $\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon''$ und Umformung geht sie über in die beiden Gleichungen

$$\frac{\varepsilon'(\varepsilon' - n^2)(2\varepsilon' + n^2) - \varepsilon''^2(2\varepsilon' - n^2)}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} = \frac{A}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

$$\frac{\varepsilon''[\varepsilon'(2\varepsilon' + n^2) + n^2(\varepsilon' - n^2) + 2\varepsilon''^2]}{(\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2)} = \frac{A\omega\tau}{1 + \omega^2 \tau^2}.$$

Für $\omega^2 \tau^2 \ll 1$ gilt, da der Grenzwert ε_0 für $\omega \rightarrow 0$ reell ist, $\varepsilon''^2 \ll \varepsilon'^2$ oder $\ll (\varepsilon' - n^2)\varepsilon'$; für die erste der beiden Gleichungen hat das die Bedeutung, daß

$$\frac{(\varepsilon' - n^2)(2\varepsilon' + n^2)}{\varepsilon'} \approx A = \frac{(\varepsilon_0 - n^2)(2\varepsilon_0 + n^2)}{\varepsilon_0}$$

ist, d. h. ε' mit der statischen DK ε_0 gleichgesetzt werden kann. Durch Einsetzen von ε_0 an Stelle ε' und Streichen von ε''^2 gegen ε'^2 in der 2. Gleichung folgt dann für die trotz $\varepsilon' \approx \varepsilon_0$ bereits merkliche Absorption

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_0 - n^2)\omega\tau}{1 - \zeta}, \quad \zeta = \frac{n^2(\varepsilon - n^2)}{\varepsilon_0(2\varepsilon_0 + n^2)}. \quad (13)$$

Vergleichen wir (13) mit dem Resultat der Coleschen Näherung (für $\omega^2 \tau^2 \ll 1$), nämlich $\varepsilon'' = (\varepsilon_0 - n^2)\omega\tau$, so bemerken wir, daß sich die Verallgemeinerung in

¹²⁾ Zur Berechnung von μ kann man (12) noch besser annähern, wenn man den 2. Ausdruck der rechten Seite von (10') beim Grenzübergang $f_s \rightarrow 0$ mitführt.

dem Faktor $\frac{1}{1-\zeta}$ ausdrückt. In Tabelle 1 ist ζ und $1-\zeta$ für $n^2 = 2$ als Funktion von ϵ_0 angegeben; der Unterschied unserer Näherung, welche eine Abweichung von der Debye-Kurve entsprechend der Onsagerschen Theorie berücksichtigt, gegenüber der Coleschen Näherung beträgt also maximal etwa 10% bei Dipolflüssigkeiten mit einer DK ϵ_0 von 4 bis 5. Erst bei hohen DK-Werten ϵ_0 ist der Unterschied zu vernachlässigen.

Tabelle 1

	ζ	$1-\zeta$	$\bar{\omega} \cdot \tau$
$n^2 = 2, \epsilon_0 = 2,5$	0,057	0,943	0,925
$n^2 = 2, \epsilon_0 = 3,0$	0,083	0,917	0,913
$n^2 = 2, \epsilon_0 = 4,0$	0,10	0,900	0,885
$n^2 = 2, \epsilon_0 = 5,0$	0,10	0,900	0,882
$n^2 = 2, \epsilon_0 = 7,0$	0,089	0,911	0,887
$n^2 = 2, \epsilon_0 = 10,0$	0,073	0,927	0,919
$n^2 = 2, \epsilon_0 = 20,0$	0,043	0,957	0,952
$n^2 = 2, \epsilon_0 = 50,0$	0,019	0,981	0,978

Der Reduktionsfaktor R' , welcher die aus ϵ'' (bei $\omega^2 \tau^2 \ll 1$) ausgewertete Relaxationszeit τ (Onsager) mit der nach den ursprünglichen Debyeschen Formeln (2), (3) ausgerechneten in Beziehung setzt, beträgt also

$$R' = \frac{n^2 + 2}{\epsilon_0 + 2} \cdot \frac{1}{1-\zeta}, \quad \zeta = \frac{n^2(\epsilon_0 - n^2)}{\epsilon_0(2\epsilon_0 + n^2)}$$

und es ist τ (Debye) = $R' \cdot \tau$ (Onsager).

Die Korrektur von R' durch den Faktor $\frac{1}{1-\zeta}$ geht also in Richtung auf eine Gleichheit mit R (Gl. 5), die in der Debyeschen Theorie der Rotationsbehinderung gilt.

e) Die Größe ζ berücksichtigt in (13) die Abweichung von der Debye-Kurve und kann als ein praktisches Maß dafür verwandt werden. Das zeigt sich besonders, wenn man im Rahmen der Onsagerschen Theorie etwa den Gesamtverlauf von ϵ' und ϵ'' in Betracht zieht und τ aus derjenigen Frequenz $\bar{\omega}$ zu bestimmen versucht, für welche ϵ' auf die Hälfte der Differenz $\epsilon_0 - n^2$, also auf den Wert $\frac{\epsilon_0 + n^2}{2}$ abgesunken ist. Bei der von Cole benutzten Debye-Kurve Gl. (6) gilt dafür die Beziehung $\bar{\omega} \tau = 1$, während in der ursprünglichen Debyeschen Formel (2) $\bar{\omega} \tau \cdot \frac{\epsilon_0 + 2}{n^2 + 2} = 1$ ist; der ϵ'' -Wert für diese Frequenz ist $\frac{\epsilon_0 - n^2}{2}$. Bei der genaueren Anlehnung an Onsager ist ϵ'' , wie sich bereits für $\omega^2 \tau^2 \ll 1$ in Gl. (13) zeigt und eine numerische Auswertung auch für höhere Frequenzen ergibt, bis zu Frequenzen von etwa $\omega \approx \frac{1}{\tau}$, gegenüber der Debye-Kurve etwas überhöht (für $\epsilon' = \frac{\epsilon_0 + n^2}{2}$ ist ϵ'' etwas größer als $\frac{\epsilon_0 - n^2}{2}$); die ϵ' -Kurve fällt dementsprechend etwas steiler ab; der Wert $\frac{\epsilon_0 + n^2}{2}$ für ϵ' wird bei einer etwas kleineren Frequenz als $\frac{1}{\tau}$ erreicht.

Für alle praktischen Zwecke genügt dabei die Beziehung

$$\bar{\omega} \cdot \tau = 1 - \zeta, \quad (14)$$

wie in Tabelle 1 durch numerische Auswertung von $\bar{\omega} \tau$ für $n^2 = 2$ und einige Werte ϵ_0 belegt wird. Wenn also eine Abweichung der ϵ' - und ϵ'' -Kurven als Folge des Onsager-Feldes bestehen sollte, so läßt sich τ ebenso wie bei der Debye-kurve in einfacher Weise aus der Frequenz, bei welcher $\epsilon' = \frac{\epsilon_0 + n^2}{2}$ ist, bestimmen und zwar nach Gl. (14). Der Reduktionsfaktor, der die nach (14) bestimmte Relaxationszeit mit der entsprechend nach Debye bestimmten $\left[\bar{\omega} \tau \cdot \frac{\epsilon_0 + 2}{n^2 + 2} = 1 \right]$ in Beziehung setzt, ist dann wieder

$$R' = \frac{n^2 + 2}{\epsilon_0 + 2} \cdot \frac{1}{1 - \zeta}.$$

Die Frage, ob die Verformung im Sinne von Onsager existiert, kann nur durch sehr genaue punktweise Ausmessung der ϵ' - und ϵ'' -Kurven entschieden werden. Dipolflüssigkeiten mit $\epsilon_0 = 4$ bis 5 sollten nach Tabelle 1 die Abweichung am deutlichsten zeigen. Aufspaltung der Relaxationszeit wegen der Struktur des Einzelmoleküls (Molekülform, innere Beweglichkeit von Dipolgruppen) muß dabei ausgeschlossen sein. Flüssigkeiten mit Molekülen, deren Momente fest mit dem Atomgerüst gekoppelt sind und in eine der drei Hauptrichtungen weisen⁸⁾, sind geeignet (z. B. Chlorbenzol), dagegen nicht die Alkohole, deren bereits im cm-Wellengebiet gelegenen und oft gemessenen Dispersionskurven unberechtigtweise oft zur theoretischen Diskussion über Relaxation herangezogen werden. Bei den geeigneten Flüssigkeiten liegt $\lambda_s = \frac{2\pi c}{\omega}$ meist bei etwa 1 cm; es müßten also mindestens bis zu dieser Wellenlänge sehr genaue Dispersions- und Absorptionsmessungen ausgeführt werden.

f) Zur Bedeutung der Reduktionsfaktoren R' sei allgemein noch folgendes bemerkt. Im Falle b), in welchem $F_e = b \cdot E$ war, gilt $R' = \frac{n^2 + 2}{\epsilon_0 + 2}$. Der Faktor rührt in diesem Fall davon her, daß τ als Zeitkonstante der Orientierungspolarisation in bezug auf Änderungen des äußeren Feldes definiert ist, während in der Debyeschen Theorie die Relaxationszeit auf Änderungen des Clausius-Mosottischen inneren Feldes $F = \frac{\epsilon + 2}{3} \cdot E$ bezogen ist, wie man aus Gl. (9) ersieht. Bei einem Feld $F_e = (a\epsilon + b)E$ (a, b reell) wäre der Unterschied gegenüber der nach Debye-Clausius-Mosotti definierten Relaxationszeit durch $R' = \frac{n^2 + 2}{\epsilon_0 + 2} \cdot \frac{a\epsilon_0 + b}{a n^2 + b}$ gegeben, wie aus den im Anschluß an (9) gemachten Bemerkungen folgt. Der bei Annahme des Onsagerschen Feldes hinzukommende Faktor $\frac{1}{1 - \zeta}$ (und die Verformung der Debye-kurven für ϵ' und ϵ'') folgt daraus, daß τ auf ein Feld bezogen ist, das von der Form $F_e = b \cdot E$ bzw. $F_e = (a\epsilon + b)E$ abweicht. Die Faktoren R' berücksichtigen also nur den Unterschied der Definition von τ im Rahmen der verschiedenen Theorien des inneren Feldes.

Die Größe ζ , welche offenbar ein Maß für die Abweichung von der Debye-kurve ist, hat nach Tabelle 1 ein Maximum bei verhältnismäßig kleinen ϵ_0 -Werten, und

es ist nun auffällig, daß sich in der Debyeschen Theorie der Rotationsbehinderung eine formal durch eine Summe von Relaxationsfaktoren bewirkte Verformung der ϵ' , ϵ'' -Kurven ergab, wenn $U_0 \ll kT$ ist, was ebenfalls bei kleiner DK ϵ_0 eintreten sollte. Wenn hier im Unterschied zu Onsager auch eine Verbreiterung erfolgt, so ist dieser Parallelgang der Theorien doch hervorzuheben.

III

Im Anschluß an die Theorie von Onsager hat Kirkwood⁴⁾ die Gleichung

$$\frac{(\epsilon - 1)(2\epsilon + 1)}{9\epsilon} = \frac{4\pi N}{3} \left(\alpha + \frac{\mu \bar{\mu}}{3kT} \right) \quad (15)$$

aufgestellt. Dabei bedeutet μ das Dipolmoment des einzelnen Moleküls, $\bar{\mu}$ das mittlere Moment eines kugelförmigen Volumens um das Molekül, das hinreichend viele Nachbarmoleküle enthält und in das Kontinuum der DK ϵ eingebettet ist. Soll diese Gleichung im Hinblick auf die dielektrische Relaxation erweitert werden, so bemerkt man, daß sie zunächst einer Korrektur bedarf. Versieht man $\frac{\mu \bar{\mu}}{3kT}$ mit dem Faktor $\frac{1}{1+i\omega\tau}$, so führt die Gleichung für $\omega \rightarrow \infty$ nicht zu der für die optische Polarisation gültigen Beziehung $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi N}{3} \alpha$. Das liegt daran, daß in der mit (15) identischen und (9) entsprechenden Gleichung

$$P = \frac{(\epsilon - 1)}{4\pi} E = N \left(\alpha + \frac{3\epsilon}{2\epsilon + 1} \cdot E + \frac{3\epsilon E}{2\epsilon + 1} \cdot \frac{\mu \bar{\mu}}{3kT} \frac{1}{1+i\omega\tau} \right) \quad (16)$$

$\frac{3\epsilon}{2\epsilon + 1} \cdot E$ an Stelle $\frac{\epsilon + 2}{3} E$ als inneres Feld für die optische Polarisation gesetzt ist. (Kirkwood hat $\epsilon_0 \gg \epsilon_\infty = n^2$ angenommen; seine Formel ist also zur Berechnung der Dipolpolarisation von Lösungen insbesondere bei starker Verdünnung ungeeignet). Mit $F_{CM} = \frac{\epsilon + 2}{3} \cdot E$ und $\frac{4\pi N}{3} \alpha = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$ geht (16) über in die korrigierte Kirkwoodsche Gleichung

$$\frac{(\epsilon - n^2)(2\epsilon + 1)}{3\epsilon(n^2 + 2)} = \frac{4\pi N}{3} \frac{\mu \bar{\mu}}{3kT} \cdot \frac{1}{1+i\omega\tau}. \quad (17)$$

Mit $\bar{\mu} = \frac{(n^2 + 2)(2\epsilon + 1)}{3(2\epsilon + n^2)} \cdot \mu$ geht diese in die Onsager-Gleichung über, sie stellt also eine Verallgemeinerung derselben dar.

Eine Rechnung, die genau wie die unter II d) skizzierte verläuft, ergibt nun zur Bestimmung von τ aus dem dielektrischen Verlust bei längeren Wellen ($\omega^2 \tau^2 \ll 1$) die Beziehung

$$\epsilon'' = \frac{(\epsilon_0 - n^2) \omega \tau}{1 - \zeta}, \quad \zeta = \frac{\epsilon_0 - n^2}{(2\epsilon_0 + 1)\epsilon_0},$$

was in bezug auf die nach Debye definierte Relaxationszeit einen Reduktionsfaktor $R' = \frac{n^2 + 2}{\epsilon_0 + 2} \cdot \frac{1}{1 - \frac{\epsilon_0 - n^2}{(2\epsilon_0 + 1)\epsilon_0}}$ bedeutet.

τ ist dann als Zeitkonstante gegenüber Änderungen eines die Dipolorientierung bewirkenden inneren Feldes $F_e = \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1} \cdot E$ definiert. Die Größe ζ hat hier einen um etwa $\frac{1}{n^2}$ kleineren Betrag (d. h. kleinere Abweichung von der Debye-Kurve), da in der Kirkwoodschen Gleichung ein Teil der von Onsager eingeführten Voraussetzungen noch der Größe $\bar{\mu}$ vorbehalten bleibt. Durch Einführung von bestimmten modellmäßig zu begründenden Annahmen über den Zusammenhang von $\bar{\mu}$ und μ bietet die Kirkwoodsche Form die Möglichkeit, das innere Feld den gegebenen Verhältnissen anzupassen und auch die Folgerungen der Onsagerschen Theorie für die dielektrische Relaxation, wenn notwendig, zu korrigieren.

IV

Für die Prüfung der theoretischen Ansätze durch die Relaxationsuntersuchungen und für die Anwendung auf weitere Probleme (Assoziation) ergeben sich aus dem Vorhergehenden die folgenden Gesichtspunkte¹³⁾:

1. Die Auswertung der Relaxationszeit des „freien“, d. h. in einer unpolaren Flüssigkeit sehr verdünnt gelösten Dipolmoleküls führt in der Debyeschen und in der Onsager-Kirkwoodschen Theorie zum gleichen Resultat. Die so bestimmten Werte können also die Grundlage geben für einen Vergleich mit den in konzentrierten Lösungen und reinen Flüssigkeiten bestimmten Relaxationszeiten und damit zu einer Diskussion des Einflusses der Dipolwechselwirkung und des inneren Feldes führen.

2. In Dipolflüssigkeiten ist durch die Art, in welcher das Clausius-Mosotti-Feld $F = \frac{\varepsilon + 2}{3} E$ entweder ergänzt (Debye) oder durch einen anderen funktionalen Zusammenhang $F = f(\varepsilon) \cdot E$ ersetzt wird, zunächst ein Reduktionsfaktor R für die Dipolpolarisation und als Folge davon auch ein solcher (R') für die Relaxationszeit bestimmt. R' bedeutet lediglich einen Umrechnungsfaktor wegen einer anderen Definition der Relaxationszeit in bezug auf das geänderte innere Feld. Die Auswertung von Relaxationszeiten nach Onsager-Kirkwood ist also soweit berechtigt oder anfechtbar, wie es die Anwendung der Theorie auf die Dipolpolarisation ist.

3. Das wesentliche Kennzeichen der Onsagerschen Theorie bei der Übertragung auf die Relaxation, eine Abweichung von den Debye-Kurven für ε' und ε'' , wäre durch genaue $\varepsilon', \varepsilon''$ -Messungen im cm-Wellengebiet an ausgewählten Flüssigkeiten feststellbar.

4. Die Auswertung der Relaxationszeit von Dipolflüssigkeiten ist unter Zugrundelegung der Onsagerschen Theorie mit praktisch beliebiger Genauigkeit in einfacher Weise möglich, und zwar aus der Messung des dielektrischen Verlusts bei längeren Wellen und aus der Frequenz $\bar{\omega}$, für welche $\varepsilon' = \frac{\varepsilon_0 + n^2}{2}$ ist.

5. Die theoretischen Ansätze für das innere Feld sind zunächst zu prüfen an einfachen, nicht zu Mehrfachmolekülen assoziierten Flüssigkeiten, da nur diese den Voraussetzungen entsprechen. Vergleichung der Relaxationszeiten mit den

¹³⁾ Experimentelle Untersuchungen im Sinne von Punkt 5 u. 6 werden an anderer Stelle veröffentlicht (Z. Physik).

in verdünnter Lösung gemessenen läßt erkennen, ob die Größenordnung von R richtig wiedergegeben wird. Die Prüfung kann dann erweitert werden im Hinblick auf einen gewissen Unterschied im Ergebnis der Debyeschen Theorie der Rotationsbehinderung ($R' = R$) und der Onsager-Kirkwood'schen Theorie ($R' \approx \frac{3}{2} \cdot R$) (Kurvenform).

6. Geben die theoretischen Ansätze bei den nicht assoziierten Flüssigkeiten größenordnungsmäßig die Verhältnisse bereits richtig wieder, so ist es möglich, die bei den assoziierten Flüssigkeiten zu erwarteten Abweichungen zu diskutieren. Zu erwarten ist wegen des vergrößerten Volumens der assoziierten Partikeln eine Vergrößerung der Relaxationszeit gegenüber derjenigen des Einzelmoleküls. (Messungen an Wasser oder Alkoholen können also nicht direkt zur Prüfung der Debyeschen oder Onsagerschen Theorie des inneren Feldes dienen.) Die in der Relaxationszeit enthaltene Aussage über die rotatorische Beweglichkeit der Dipolmomente der Assoziationskomplexe wird dann Näheres über die Dipolwechselwirkung mittels der H -Brücke erkennen lassen.

Hechingen, Kaiser-Wilhelm-Institut für Physik.

(Bei der Redaktion eingegangen am 2. Juli 1949.)

Die
rohran
Vielkri
Zum V
Interfe
In beie
Die bi
diskuti

In
Gitter
mische
Zustan
der ein
sehen
dann s
ständig
Untergr
ton zu
zunehm
Pulver
zugte
mit zu
Fa
denen,

1)
(1948).
2)
3)
4)
5)
6)

An

Messung der diffusen Streuung von Röntgenstrahlen an Kristallen und ihrer Beeinflussung durch eine plastische Verformung mit dem Interferenzzählrohr¹⁾

Von Gustav Wagner und Albert Kochendörfer

(Mit 7 Abbildungen)

Max v. Laue zum 70. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht

Die diffuse Streuung von Röntgenstrahlen wird mit einer empfindlichen Zählrohranordnung bei Einzelimpulzzählung an Zink-Einkristallen und Aluminium-Vielkristallen gemessen und der Einfluß einer plastischen Verformung untersucht. Zum Vergleich wird an Silber-Vielkristallen die Integralintensität der normalen Interferenzen und ihre Beeinflussung durch eine plastische Verformung gemessen. In beiden Fällen werden keine nachweisbaren Intensitätsänderungen festgestellt. Die bisherigen Untersuchungen mit davon verschiedenen Ergebnissen werden diskutiert.

1. Einleitung

In der Theorie der Röntgenstrahlinterferenzen wurde zunächst das ideale Gitter mit räumlich fixierten Atomen zugrunde gelegt²⁾. Der Einfluß der thermischen Schwingungen, welche eine immer vorhandene Abweichung vom idealen Zustand bedingen, wurde zuerst von Debye³⁾ untersucht, wobei die Schwingungen der einzelnen Atome als unabhängig voneinander statistisch regellos verteilt angesehen wurden. Die Phasenbeziehungen der Streuwellen eines idealen Gitters sind dann so gestört, daß außerhalb der Laueschen Interferenzrichtungen keine vollständige Auslöschung der Wellen mehr stattfindet, sondern ein kontinuierlicher Untergrundschleier auftritt, dessen Intensität mit dem Abbeugungswinkel monoton zunimmt. Gleichzeitig wird, ebenfalls mit zunehmendem Abbeugungswinkel zunehmend, die Intensität der Interferenzpunkte (bzw. der Interferenzlinien bei Pulveraufnahmen), geringer, aber ihre Breite bleibt ungeändert, da keine bevorzugte Streuung in ihre unmittelbare Umgebung stattfindet. Beide Effekte nehmen mit zunehmender Temperatur zu.

Faxen⁴⁾ und Waller⁵⁾ haben dann den Einfluß der in Wirklichkeit vorhandenen, zuerst von Debye⁶⁾ betrachteten Kopplung der Atomschwingungen, die

¹⁾ Auszug aus der Dissertation von G. Wagner an der Techn. Hochschule Stuttgart (1948). Vorläufige Mitteilung, Z. Naturforschg. **3a**, 364 (1948).

²⁾ M. v. Laue, Röntgenstrahlinterferenzen, 2. Aufl. Akad. Verl. Ges. Leipzig (1948).

³⁾ P. Debye, Verh. dtsh. physik. Ges. **15**, 738 (1913).

⁴⁾ H. Faxen, Z. Physik **17**, 266 (1923).

⁵⁾ J. Waller, Z. Physik **17**, 398 (1923); **51**, 213 (1928)

⁶⁾ P. Debye, Ann. Physik **43**, 49 (1914).

bekanntlich zu einem Spektrum von elastischen Gitterwellen führt, eingehend untersucht. Es ergibt sich, daß die Schleierintensität nicht mehr monoton mit dem Abbeugungswinkel zunimmt, sondern eine durch diffuse Maxima gekennzeichnete Struktur aufweist⁷⁾. Die von Friedrich⁸⁾ auf überbelichteten Laueaufnahmen beobachteten radialen Streifen durch die intensivsten Lauepunkte wurden von Faxón als Temperatureffekt im Sinne seiner Theorie gedeutet. Eingehende experimentelle Untersuchungen der diffusen Streustrahlung, welche die Theorie weitgehend bestätigten, wurden dann ionometrisch von Laval⁹⁾ und photographisch von Wadlund¹⁰⁾, Preston¹¹⁾ und Lonsdale und Mitarbeitern¹²⁾ durchgeführt. Ist die Primärstrahlung kontinuierlich, so sind die erwähnten Streifen zu beobachten, enthält sie jedoch eine starke monochromatische Eigenstrahlungskomponente, so treten neben den Laueinterferenzen diffuse Flecken und Streifen auf, deren Intensität und Lage von der Struktur und Orientierung der untersuchten Kristalle abhängen, aber keinen so scharfen Interferenzbedingungen wie die normalen Laueinterferenzen unterworfen sind. Bei rein monochromatischer Primärstrahlung können die diffusen Maxima allein auftreten, da dann die Interferenzbedingungen für die normalen Reflexe im allgemeinen nicht erfüllt sind. Wie die allgemeine Schleierintensität, so nimmt auch die Intensität der diffusen Maxima mit steigenden Temperatur zu.

Die Verhältnisse lassen sich am anschaulichsten im reziproken Gitter übersehen. Die Gitterschwingungen bewirken, daß die Intensitätsfunktion nicht nur an den normalen Gitterpunkten ausgeprägte Maxima aufweist, sondern zusätzliche breitere und flachere Maxima besitzt. Ist diese Intensitätsverteilung bekannt, so ergibt ihr Schnitt mit der Ewaldschen Ausbreitungskugel unmittelbar ein anschauliches Bild der Lage und des Intensitätsverlaufs der diffusen Maxima. Der Verlauf der Intensitätsfunktion im reziproken Gitter wurde von Zachariasen für ein einfaches kubisches Gitter zunächst unter der Annahme elastischer Isotropie¹³⁾, dann genauer unter Berücksichtigung der elastischen Anisotropie¹⁴⁾ und mit quantentheoretischen Methoden von Born und Mitarbeitern¹⁵⁾ berechnet. Es ergab sich in Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden, daß die diffusen Intensitätsanhäufungen vorwiegend die normalen Gitterpunkte umgeben und diese Punkte durch ausgeprägte Brücken und Streifen längs der Gitterachsen miteinander verbinden. Aus der experimentell ermittelten Intensitätsverteilung lassen sich Rückschlüsse auf die elastischen Konstanten bzw. den zwischen den Atomen wirkenden Kräften und auf das Spektrum der Gitterschwingungen ziehen.

Es sei noch bemerkt, daß Raman und Mitarbeiter¹⁶⁾ eine andere Theorie der diffusen Streuung entwickelt haben, die aber aus theoretischen und experimentellen Gründen von den oben genannten Verfassern als unwahrscheinlich erwiesen wurde.

7) Die Theorie dieser Erscheinungen ist bei M. v. Laue²⁾ dargestellt.

8) W. Friedrich, Z. Physik **14**, 1082 (1913).

9) J. Laval, C. R. Acad. Sci. Paris **207**, 169 (1938); **208**, 1512 (1939).

10) A. F. R. Wadlund, Physic. Rev. **53**, 843 (1938).

11) G. D. Preston, Proc. Roy. Soc. London A **167**, 526 (1938); **172**, 116 (1939).

12) Zus. Ber. K. Lonsdale u. H. Smith, Proc. Roy. Soc. London A **179**, 8 (1941); Rep. Progr. Physik. **9**, 256 (1943).

13) W. H. Zachariasen, Physic. Rev. **57**, 597 (1940).

14) W. H. Zachariasen, Physic. Rev. **59**, 860 (1941).

15) M. Born u. K. Sarginson, Proc. Roy. Soc. London A **179**, 69 (1941); **180**, 305, 397 (1942); M. Born u. G. H. Begbie, Nature **152**, 19 (1943).

16) C. V. Raman u. Mitarb., Mehrere Veröffentlichungen in Proc. Ind. Soc. Bangalore 1941–1942.

Die diffuse Schleierstruktur sollte auf Grund dieser Theorien durch fixierte Gitterstörungen beeinflusst werden, bei denen die Verschiebungen der Atome aus den Normallagen qualitativ dieselben sind wie infolge der thermischen Schwingungen zu einem bestimmten Zeitpunkt, die also anschaulich gesprochen „eingefrorene“ thermische Schwingungen darstellen. Solche Störungen sind in aktiven Stoffen durch die Änderungen der Intensität der normalen Interferenzen ausführlich untersucht und nachgewiesen worden¹⁷⁾. Gleichzeitige Untersuchungen möglicher Änderungen der Schleierintensität wurden unseres Wissens an diesen Stoffen nicht durchgeführt und dürften bei der üblichen Aufnahmetechnik auch zu keinen eindeutigen Ergebnissen führen. Eine Beeinflussung der Intensität der Interferenzen und des Schleiers ist prinzipiell auch durch eine plastische Verformung zu erwarten. Bei einer solchen treten, wie heute allgemein angenommen wird¹⁸⁾, sogenannte Versetzungen auf, das sind Gitterstörungen, welche sich auf relativ kleine Gitterteile erstrecken und dort Dilatationen und Kontraktionen benachbarter Gitterreihen bewirken. Im Anschluß an Untersuchungen ihres dynamischen Verhaltens durch Frenkel und Kontorova¹⁹⁾ haben Dehlinger und Kochendörfer²⁰⁾ darauf hingewiesen, daß ihre Bewegungen als besondere, neben den normalen Schwingungen mögliche Eigenschwingungen des Gitters aufgefaßt werden können. Die in einem plastisch verformten Kristall vorhandenen Versetzungen können daher in weiterem Sinne als eingefrorene thermische Schwingungen angesehen werden und sollten dementsprechend die Streuung der Röntgenstrahlen beeinflussen. Schon früher hat Dehlinger²¹⁾ allgemein gezeigt, daß Gitterstörungen, die sich nicht gleichmäßig über das ganze Gitter erstrecken, sondern nur relativ kleine Bereiche umfassen, Intensitätseffekte zur Folge haben können.

Angesichts der Bedeutung dieser Frage für die Theorie der Kristallplastizität, insbesondere der Verfestigung²²⁾ wurde versucht, ein Meßverfahren zu entwickeln, das es gestattet, die Schleierstruktur rasch und genau zu messen. Um reproduzierbare Ergebnisse erzielen zu können, muß man eine möglichst rein monochromatische Primärstrahlung benutzen. Unter dieser Bedingung ist die diffuse Streustrahlung sehr schwach, so daß man bei photographischen Aufnahmen auch mit Hochleistungsröhren bis zu 50 kW Leistung noch verhältnismäßig lange Belichtungszeiten benötigt²³⁾. Außerdem sind die Strahlungsempfindlichkeit und der beim Entwickeln entstehende chemische Schleier einer Emulsion von Film zu Film etwas verschieden und vom Alter der Emulsion abhängig, wodurch die Meßgenauigkeit bei kleinen Intensitäten stark beeinträchtigt wird. Die Ionisationskammer stellt bei geeigneter Dimensionierung und Gasfüllung ein empfindliches Meßgerät für kleine Intensitäten dar, muß jedoch dann mit einem verhältnismäßig großen Eintrittsfenster von ~ 10 mm Breite versehen werden, so daß raschere Intensitätsänderungen nicht mehr eindeutig erfaßt werden können²³⁾.

¹⁷⁾ R. Fricke u. Mitarb., Z. Elektrochem **46**, 491 (1940); Handb. d. Katalyse, Bd. 4, 1 S. 1.

¹⁸⁾ A. Kochendörfer, Plastische Eigenschaften von Kristallen und metallischen Werkstoffen. J. Springer, Berlin (1941).

¹⁹⁾ J. Frenkel u. T. Kontorova, J. Phys. **1**, 137 (1939).

²⁰⁾ U. Dehlinger u. A. Kochendörfer, Z. Physik **116**, 576 (1940).

²¹⁾ U. Dehlinger, Z. Kristallogr. **65**, 615 (1927); Z. Metallkde. **23**, 147 (1931).

²²⁾ A. Kochendörfer, Z. Physik **126**, 548 (1949).

²³⁾ Das ist ein Grund dafür, daß die Struktur der diffusen Streustrahlung experimentell zunächst nicht bestätigt werden konnte. Vgl. G. E. M. Jauncey, Physic. Rev. **20**, 405 (1922).

Seit Zählrohre mit hoher Quantenausbeute im Gebiet der weichen Röntgenstrahlen hergestellt werden können²⁴⁾, schien es aussichtsreich zu sein, die hohe Empfindlichkeit der Ionisationskammer mit wesentlich kleinerem Spalt zu erreichen und gleichzeitig die Mängel der photographischen Platte (hohe Belichtungszeiten, Schwankungen des Störuntergrundes) zu vermeiden und so eine rasche und einwandfreie Messung der Schleierintensität zu erzielen. Die zu diesem Zweck mit Erfolg entwickelte Anordnung und die mit ihr erhaltenen Meßergebnisse an unverformten und plastisch verformten Metallkristallen werden im folgenden beschrieben. Anschließend wird, da frühere Meßergebnisse nicht in Einklang mit den hier gewonnenen Ergebnissen sind, untersucht, ob eine plastische Verformung Intensitätsänderungen der normalen Interferenzen zur Folge hat. Eine Abschätzung der theoretisch zu erwartenden Effekte wird in einer späteren Mitteilung durchgeführt werden.

2. Experimentelle Anordnung

Die experimentelle Anordnung zeigt schematisch Abb. 1. Als Strahlungsquelle diente eine Müller-Röhre mit Kupferanode, die bei 30 kV Anodenspannung mit 20 mA Anodenstrom betrieben wurde. Zum Ausgleich der größeren Netz-

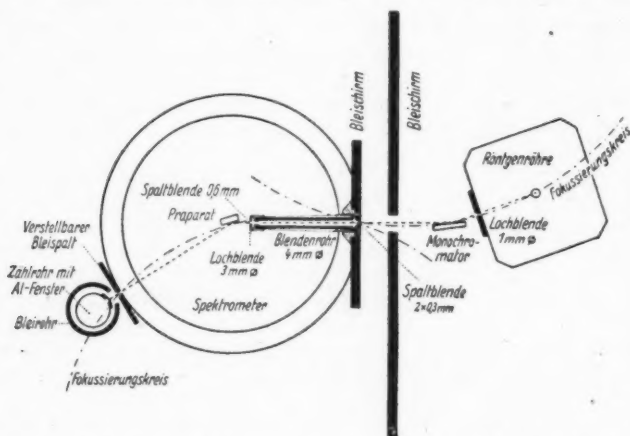


Abb. 1. Experimentelle Anordnung, schematisch. Beschreibung im Text

spannungsschwankungen war ein selbsttätiger Regler eingebaut, übrigbleibende kleinere Schwankungen des Anodenstroms wurden durch Nachregulieren eines Widerstandes beseitigt. Die aus der Röhre austretende Strahlung wurde an einem Pentaerythritkristall monochromatisiert, der so angeordnet war, daß die Strahlung auf den rechteckigen Eintrittsspalt des Spektrometers von 0,3 mm Breite und 2 mm Höhe fokussiert wurde. Die Blende zur Begrenzung der auf das Präparat gelangenden Primärstrahlung war 0,6 mm breit und 3 mm hoch. Das ganze Blendenrohr war durch Schwalbenschwanzführungen horizontal und vertikal verschiebbar, so daß es genau einjustiert werden konnte. Als Spektrometer diente ein umge-

²⁴⁾ A. Trost, Habil.-Schrift T. H. Berlin, VDI-Verlag, Berlin (1940).

bautes optisches Spektrometer, auf dessen Achse ein Goniometerkopf zur Einstellierung des Kristalls befestigt war. Das Zählrohr mit dem mikrometrisch verstellbaren Eintrittspalt war auf der Fernrohrhalterung montiert und konnte mit dem Ablesemikroskop für den Teilkreis bei feststehender Kristallstellung bis zu einem Abbeugungswinkel von 150° gedreht werden. Die Ablesegenauigkeit einer Einstellung betrug $1'$. Wie aus Abb. 1 zu ersehen ist, bestand bei symmetrischer Reflexion bezüglich der ebenen Kristalloberfläche Fokussierung der Sekundärstrahlung nach Bragg-Brentano. Zur Abschirmung unerwünschter Streustrahlung waren die in Abb. 1 gezeichneten Bleiplatten, bzw. um das Zählrohr ein Bleirohr angebracht. Das Zählrohr war ein Interferenzzählrohr nach Trost²⁴⁾ mit Xenon- und Alkoholfüllung von 150 bzw. 10 mm Hg Druck und einem be-

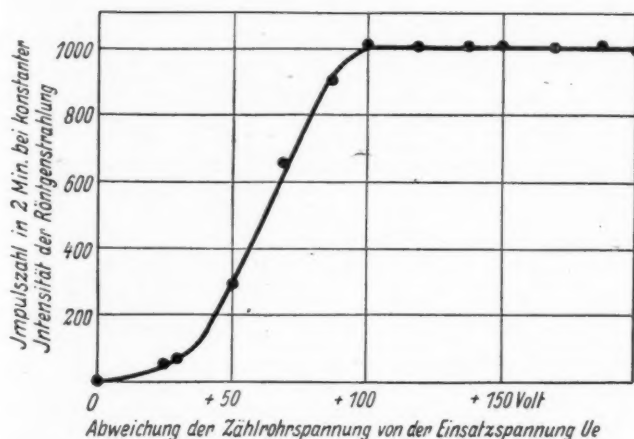


Abb. 2. Kennlinie des Zählrohrs

sonderen Eintrittsfenster für weiche Strahlung. Wie die Kennlinie in Abb. 2 zeigt, ist die Zahl der Entladestöße in der Zeiteinheit bei konstanter einfallender Strahlungsintensität oberhalb einer Spannung von 100 V über der Einsatzspannung (etwa 1450 V) spannungsunabhängig, so daß Spannungsschwankungen die Stoßzahl nicht beeinflussen, wenn der Arbeitspunkt in diesen Bereich gelegt wird.

Zur Messung der sehr geringen Schleierintensitäten konnte die übliche Zählrohrstrommessung, für welche mindestens 10 Entladungsstöße pro Sekunde erforderlich sind, nicht angewendet werden. Die Entladungen mußten vielmehr nach Verstärkung einzeln gezählt werden. Die vom Zählrohr kommenden Impulse wurden zuerst dem Steuergitter einer Pentode RV 12 P 2000 zugeführt, dann dem Gitter eines Thyratrons EC 50, von dem ein mechanisches Zählwerk gesteuert wurde. Um ein Abreißen der Entladung der Gastriode zu erreichen, wurde in ihrem Anodenkreis eine Kippschwingungsschaltung, die ein Absinken der Anodenspannung unter die Brennspannung bewirkte, verwendet. Die auf diese Weise im Anodenkreis des Thyratrons erzeugten Impulse sind unabhängig von der Größe der verstärkten Zählrohrrentladungen alle gleich lang und stark und nur durch

die Schaltelemente des Kippschwingungskreises bestimmt, wodurch sie in einfacher Weise dem Auflösungsvermögen des Zählwerks angepaßt werden können. Es wurde ein Zählwerk nach Flammersfeld²⁵⁾ gebaut, dessen Auflösungsvermögen im Dauerbetrieb $0,021 \text{ sec} \pm 6\%$ betrug. Mit ihm konnten 17 statistisch verteilte Impulse in der Sekunde gezählt werden²⁶⁾. Da rascher aufeinander folgende Impulse nicht mehr getrennt gezählt werden, so ist bei statistisch regellos verteilten Impulsen die wahre Zahl N_0 der Impulse in die Zeiteinheit durch

$$N = N_0 e^{-N_0 t_0} \quad (1)$$

gegeben²⁶⁾, wenn N die gemessene Zahl und t_0 das Auflösungsvermögen des Zählwerks bezeichnen. (1) ergibt mit dem angegebenen Auflösungsvermögen die in Tabelle 1 zusammengestellten Korrekturen der Meßwerte. Das Auflösungsvermögen des Zählwerks wurde laufend kontrolliert und notfalls nachgeregelt.

Tabelle 1

Korrekturen für die Zählwerkanzeigen. N gemessene, N_0 wahre Zahl der Impulse in 1 Minute. ΔN additive Korrekturen

N	50	100	200	300	400	500	600	700	750
N_0	50,9	103,6	215,8	340	473	622	792	984	1110
ΔN	0,9	3,6	15,8	40	73	122	192	284	360

Zur Messung großer Intensitäten, z. B. der normalen Interferenzen, wurde, da das Auflösungsvermögen des Zählwerks nicht mehr ausreichte, die Zählrohrstrommessung angewandt, der Einzelimpulsverstärker also abgeschaltet.

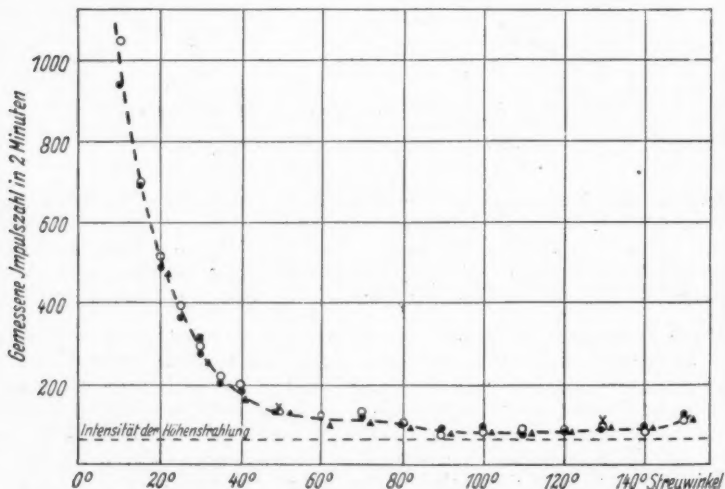


Abb. 3. Intensität des Störuntergrundes als Funktion der Abbeugungswinkels. Die verschiedenen Meßreihen wurden an verschiedenen Tagen aufgenommen

²⁵⁾ A. Flammersfeld, Naturwiss. **24**, 522 (1936).

²⁶⁾ H. Volz, Z. Physik **93**, 539 (1935).

In Abb. 3 ist der Störuntergrund der Meßanordnung gezeichnet. Bei frei durchgehendem Primärstrahl (ohne Kristall) wurde das Zählrohr mit geöffnetem Spalt durch den gesamten Schwenkbereich gedreht und für die einzelnen Streuwinkel die Stoßzahlen in zwei Minuten bestimmt. Die Verbreiterung des Primärstrahls durch Luftstreuung macht sich bis etwa 70° bemerkbar. Bei größeren Winkeln führt der Störuntergrund im wesentlichen von der Höhenstrahlung her, deren Intensität bei abgeschalteter Röntgenröhre zu 67,5 Stößen in zwei Minuten bestimmt wurde (Mittelwert aus mehreren Beobachtungen über je 30 Minuten). Die an verschiedenen Tagen durchgeführten Messungen des Störuntergrundes ergaben übereinstimmende Ergebnisse.

3. Untersuchungsmetalle

a) Zink-Einkristalle

Für die Messung der Schleierstruktur an Einkristallen wurden Zinkkristalle benutzt, da diese nach der Basisebene spröde zerrissen werden können und so eine glatte, gut zu justierende Meßfläche ergeben, die es auch erlaubt, die Messungen an verschiedenen Kristallen ohne geometrische Korrekturen unmittelbar miteinander zu vergleichen. Die Kristalle wurden aus der Schmelze in unten zugespitzten Glasröhren, die langsam durch einen senkrechten Röhrenofen hindurchgelassen wurden, hergestellt. Das Zerreißen der Kristalle erfolgte in einem Polanyischen Dehnungsapparat in flüssiger Luft. Nach Schmid und Boas²⁷⁾ tritt dann der Bruch ohne vorhergehende plastische Verformung ein, wenn die Basisebene, die gleichzeitig Gleitebene ist, um mehr als 57° gegen die Stabachse (= Zugrichtung) geneigt ist, da dann die kritische Gleitschubspannung größer wird als die zum Reißen erforderliche Normalspannung. Zur Auswahl der zum spröden Zerreißen geeigneten Kristalle wurde aus Laue-Rückstrahlaufnahmen ihre Orientierung bestimmt. Die beim Zerreißen aufgenommenen Last-Dehnungskurven ließen erwartungsgemäß keine plastische Verformung erkennen.

Die zur Untersuchung des Einflusses einer plastischen Verformung bestimmten Kristalle wurden bei Zimmertemperatur um 20–30% gedehnt und dann in flüssiger Luft zerrissen. Um diese Verformungen erzielen zu können, mußten die Gleitebenen um Winkel zwischen 30 und 50° gegen die Kristallachse geneigt sein, bei kleineren und größeren Neigungswinkeln tritt schon nach ganz geringen plastischen Verformungen der Bruch ein. Bei diesen Kristallen ging auch dem Zerreißen eine geringe plastische Verformung voran, die aber in diesem Falle nicht störte. Jeder verformte Kristall wurde vorsichtig in zwei Stücke zersägt und diese einzeln zerrissen, so daß von jedem Kristall 4 Spaltflächen untersucht werden konnten. Diese waren nicht so eben wie die der vorher unverformten Kristalle, sondern wiesen leichte Wellungen auf (vgl. hierzu Abschnitt 4a). Da Zink bei Zimmertemperatur ausgeprägte Erholung zeigt²⁷⁾, so wurde jeder Kristall erst bei Bedarf verformt und die zerrissenen Teile bis unmittelbar vor den Messungen in flüssiger Luft aufbewahrt.

b) Aluminium-Vielkristalle

Es war wünschenswert, auch den Einfluß größerer plastischer Verformungen zu untersuchen. Bei Verzicht auf eine definierte kristallographische Ebene als Meßfläche hätten hierzu verschiedene Stoffe als Einkristalle benutzt werden können. Um aber die dann auftretenden Unsicherheiten beim Vergleich der Ergebnisse

²⁷⁾ E. Schmid u. W. Boas, Kristallplastizität, J. Springer, Berlin (1935).

verschiedener Kristalle zu vermeiden, wurde für diese Zwecke vielkristallines Material und zwar Aluminium mit dem Reinheitsgrad 99,998 gewählt. Alle Proben wurden aus einem Block, der mehrmals unter Zwischenglühen allseitig geschmiedet worden war, nach der letzten Verformungsstufe quaderförmig herausgeschnitten, feinbearbeitet und soweit abgeätzt, daß keine Bearbeitungsspuren mehr zurückblieben. Danach wurden die Proben 2 Stunden bei 320°C rekristallisiert und zum Teil in diesem Zustand, zum Teil nach Walzgraden von 40 bis 99% untersucht, nachdem die Meßflächen nochmals abgeätzt worden waren.

c) Silber-Vielkristalle

Messungen der Intensität der normalen Interferenzlinien von vielkristallinen Silberproben von Schäcke²⁸⁾ waren mit unseren im folgenden beschriebenen Befunden nicht in Einklang. Die Messungen von Schäcke wurden daher wiederholt. Für solche Messungen ist Silber besonders geeignet, da es bei geeigneter Wärmebehandlung sehr feinkörnig rekristallisiert und dann keine Extinktion zeigt. Um bei einer ersten Meßreihe eine Rekristallisationstextur nach Möglichkeit zu vermeiden, wurde das Gußstück unter Zwischenglühen mehrmals allseitig geschmiedet und nach der letzten Verformung ein Würfel von 14 mm Kantenlänge herausgearbeitet und 2 Stunden bei 400°C rekristallisiert. Dieser Würfel wurde in einer hydraulischen Presse in Schritten von 3% bei guter Schmierung bis zu 65% gestaucht. Die Messungen erfolgten nach verschiedenen Stauchgraden an Flächen, die senkrecht zu den Druckflächen lagen und wie bei Schäcke mit einem scharfen Stahl angedreht und bis zum Verschwinden der Bearbeitungsspuren stark abgeätzt worden waren.

Für eine zweite Meßreihe wurde das Silber wieder eingeschmolzen und in vier Teile zerschnitten, die nicht allseitig, sondern nur dreiseitig zu Würfeln geschmiedet wurden, so daß eine ausgeprägte Textur nach der letzten Rekristallisation vorhanden war. Die Weiterbehandlung der Proben für die Messungen erfolgte wie oben.

4. Meßergebnisse

a) Diffuse Streustrahlung von Zink-Einkristallen

Da sowohl die Lage als die Intensität der diffusen Schleiermaxima von der Einfallrichtung des Primärstrahls bezüglich des Kristallgitters abhängt, wurde für alle Zinkkristalle die Ebene durch die hexagonale Achse [001] und eine digonale Achse 1. Art [110] als Einfallsebene gewählt. Die Einfallswinkel bezüglich der Basisebene betrugen 10°, 18°7', 38°15' und 43°15'. Die beiden mittleren Winkel stimmen mit den Bragg'schen Reflexionswinkeln der Basisinterferenzen (002) und (004) überein, bei den beiden andern Winkeln treten keine normalen Interferenzen auf. Das Zählrohr mit einer Spaltöffnung von 2,5 mm, die einer Winkeldivergenz von etwa 1,25° entspricht, wurde jeweils um den feststehenden Kristall geschwenkt und nach je etwa 2–5° die Stoßzahl innerhalb 2 Minuten gemessen. In den Abb. 4–7 sind, da es sich nur um Vergleichsmessungen handelt, die unmittelbar gezählten und nicht die nach Tabelle 1 sich ergebenden wahren Impulszahlen aufgetragen.

In den Abb. 4a–d sind die auf diese Weise ermittelten Intensitäten als Funktion des Streuwinkels bezüglich des Primärstrahls dargestellt. Die Einzelwerte

²⁸⁾ H. Schäcke, Dissertation T. H. Stuttgart 1943, Vorl. Mitteilung U. Dehlinger u. H. Schäcke, Naturwiss. 31, 548 (1944).

streue
mittl
D
bedin

Intensität (gemessene Impulszahl in 2 Min.)

1000
800
600
400
200

Intensität (gemessene Impulszahl in 2 Min.)

1000
800
600
400
200

Abb
beu
als

son
bei
Int
ist
ter
un

streuen um weniger als $\pm 10\%$ um die durch die Mittelwerte gelegten Kurven, die mittlere Streuung beträgt etwa $\pm 3\%$.

Die Abb. 4a und 4d, bei denen für keine normale Interferenz die Reflexionsbedingungen erfüllt sind, zeigen je zwei diffuse Maxima, von denen das erste be-

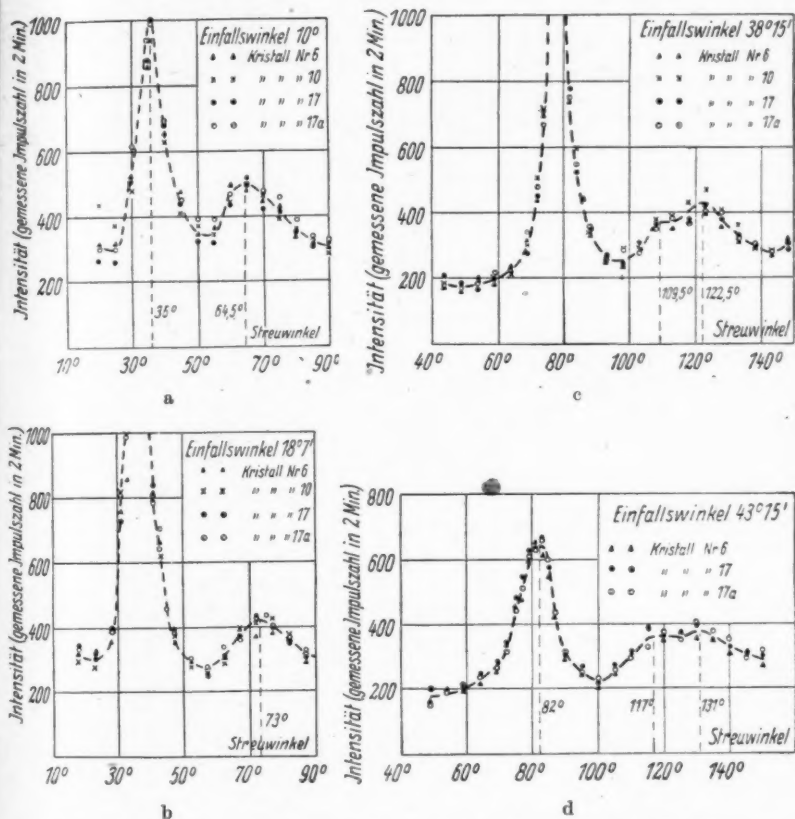


Abb. 4. Verlauf der diffusen Streustrahlung ungedehnter Zink-Einkristalle mit dem Abbeugungswinkel bei Einstrahlung auf die Basisebene mit der Ebene durch $[001]$ und $[110]$ als Einfallsebene. Die Einfallswinkel bezüglich der Basisebene sind bei den einzelnen Teilbildern angegeben

sonders ausgeprägt ist. Es liegt in beiden Fällen ungefähr an der Stelle, an welcher bei Einstrahlung unter dem Bragg'schen Winkel nach Abb. 4b und 4c die normale Interferenz zu liegen kommt. Deren auffallend große Fußbreite von etwa 20° ist durch die überlagerte diffuse Streuung bedingt und stellt nicht eine Verbreiterung infolge von Luftstreuung des Sekundärstrahls dar, wie aus den Abb. 4a und 4d hervorgeht. Der Grund dafür, daß diese Verbreiterung auf normalen

photographischen Aufnahmen nicht zu beobachten ist, liegt in der geringen Intensität der diffusen Strahlung. Die Maximalintensität I_n der normalen Interferenzen ist so groß, daß die Einzelimpulse vom Zählwerk nicht mehr gezählt werden können; sie wurde durch Zählrohrstrommessung bestimmt und ergab sich äquivalent zu etwa 10^5 Stößen in 2 Minuten. Die Maximalintensität I_d der diffusen Reflexe von etwa 1000 Stößen in 2 Minuten beträgt also nur rund 1% von I_n . Auf einer normal belichteten Aufnahme kommt I_n etwa die Schwärzung 1 zu, I_d also etwa die Schwärzung $1/100$. Wird diese Aufnahme photometriert bei einem Maximalausschlag von 50 mm für I_n , so entspricht I_d eine Höhe von 0,5 mm. Die Schwankungen des chemischen Filmschleiers infolge der Kornstruktur der Emulsion betragen aber unter günstigen Umständen mindestens ± 1 mm, so daß die ganze, in den Abb. 4 so klar in Erscheinung tretende Schleierstruktur vollkommen in diesen Schwankungen untergeht und erst auf ganz bedeutend überbelichteten Aufnahmen zu beobachten ist. An diesem Vergleich kann man die Empfindlichkeit der Zählrohrmessung bei Einzelimpulsen erkennen.

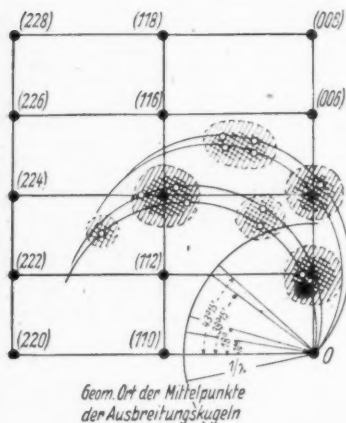


Abb. 5. Qualitativer Verlauf der Intensitätsfunktion der diffusen Streustrahlung von Zinkkristallen in der Ebene $h = k$ des reziproken Gitters

Überträgt man die Meßergebnisse ins reziproke Gitter, so erhält man in der Ebene $h = k$ desselben qualitativ die in Abb. 5 dargestellte Verteilung der Intensitätsfunktion der diffusen Streustrahlung. Dieses Bild ist bei den wenigen benutzten Einfallswinkeln des Primärstrahls unvollständig, zeigt jedoch den bisherigen Befunden entsprechend, daß auch bei Zink die ausgeprägtesten Maxima in der Umgebung der Gitterpunkte liegen und daß diese durch Gebiete schwächerer diffuser Streuung miteinander verbunden sind.

Die Messungen an den nach Abschnitt 3a behandelten plastisch verformten Kristallen wurden unter denselben geometrischen Bedingungen durchgeführt wie die der unverformten Kristalle. Die Meßergebnisse sind in den Abb. 6a–d dargestellt. Zum Vergleich sind die bei den unverformten Kristallen erhaltenen mittleren Kurven gestrichelt eingezeichnet. Während der Vorbereitung und Durch-

²⁹⁾ K. Lonsdale, Acta Crystallographica 1, 12 (1948).

führ
einer
Die
bildu
folge

Intensität (gemessene Impulszahl in 2 Min.)
1000
800
600
400
200

Intensität (gemessene Impulszahl in 2 Min.)
1000
800
600
400
200

Abb
den

wir
bei
die
der
De

führung der Messungen konnte die Erholung wirksam werden. Die bis zur Mitte einer Meßreihe verstrichene Zeit ist in den Abbildungen als Erholungszeit angegeben. Die Messungen bei den verschiedenen Einfallswinkeln wurden, wie aus den Abbildungen zu ersehen ist, bei den einzelnen Kristallen in verschiedener Reihenfolge durchgeführt, um einen möglichen Einfluß der Erholung beurteilen zu können.

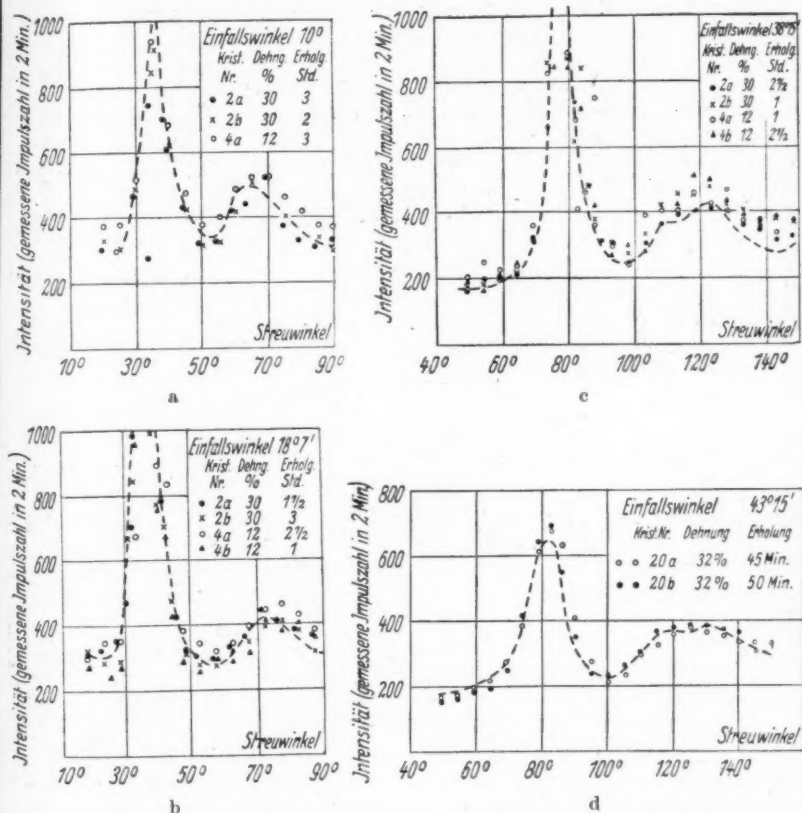
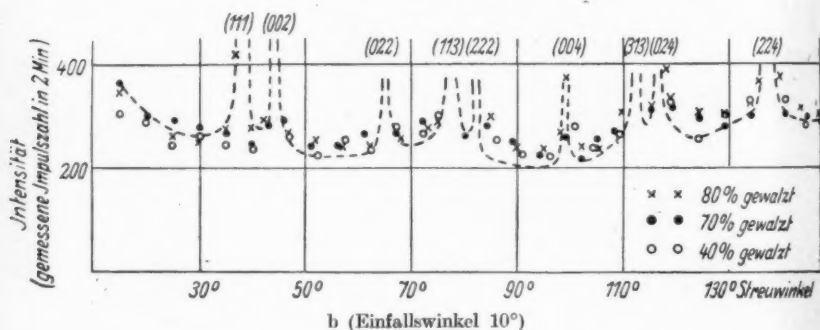
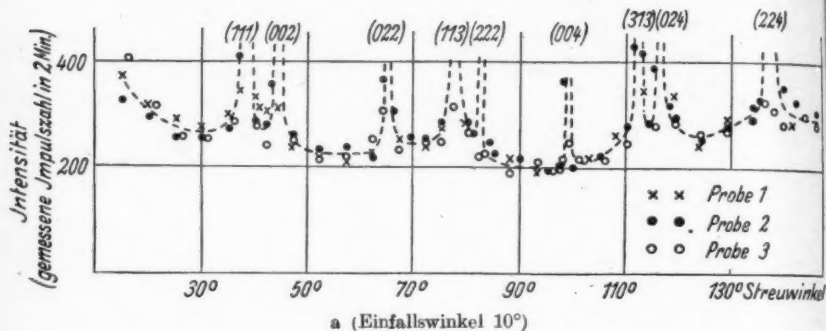


Abb. 6. Verlauf der diffusen Streustrahlung plastisch gedehnter Zink-Einkristalle mit dem Abbeugungswinkel. Geometrische Daten wie in Abb. 4. Die gestrichelten Kurven geben den Verlauf der Mittelwerte der ungedehnten Kristalle an

Aus den Abbildungen ist zu entnehmen, daß die Meßwerte bei Ablenkungswinkeln $< 90^\circ$ gleichmäßig um die Mittelwerte der ungedehnten Kristalle streuen, bei Ablenkungswinkeln $> 90^\circ$ jedoch zum Teil um etwa 10% höher liegen als diese (Abb. 6c). Diese Intensitätszunahme erfolgt jedoch nicht gesetzmäßig mit dem Verformungsgrad und der Erholungsdauer, die Meßwerte für die verschiedenen Dehngrade und Erholungszeiten liegen vielmehr unregelmäßig innerhalb des

Streubereichs. Insbesondere ist bei den stark verformten und wenig erhaltenen Kristallen 20a und 20b (Abb. 6d) die Zunahme gar nicht zu beobachten. Es muß daher angenommen werden, daß die Zunahme nicht eine Folge der plastischen Verformung dargestellt, sondern durch die in Abschnitt 3a erwähnten Verbiegungen der Spaltebenen, welche die geometrischen Bedingungen in unbestimmter Weise ändern, bedingt ist. Für diese Annahme spricht auch die Beobachtung, daß bei dem unverformten Kristall Nr. 10 in Abb 4c mit gewellter Spaltfläche die Inten-



sität bei höheren Abbeugungswinkeln ebenfalls größer war als bei den übrigen Kristallen mit ebenen Spaltflächen.

Wir haben somit das Ergebnis, daß eine plastische Verformung bei Zinkkristallen innerhalb der Meßfehler keine eindeutige Änderung der diffusen Streustrahlung bewirkt.

b) Diffuse Streustrahlung von Aluminium-Vielkristallen

Die Messungen wurden bei den Einfallswinkeln 10° und 45° gegen die nach Abschnitt 3b angebrachten Meßflächen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in den Abb. 7a u. c für die unverformten (rekristallisierten), in den Abb. 7b u. d für die verformten (gewalzten) Proben dargestellt. Von den normalen Interferenzen

ist nur Schleier bei 130° für die Korngrößenbedeutung blende

Intensität (gemessene Impulszahl in 2 Min)

Intensität (gemessene Impulszahl in 2 Min)

Abb. 7 und pl beugun flächen den Te

Be achtet hier b beoba schwä daß si inner zwisch 30) mittell

ist nur ihr unterer Teil angedeutet. Ihre Maximalintensität im Verhältnis zur Schleierintensität ist hier wesentlich geringer als bei den Einkristallen, sie liegt bei 1300 Impulsen in 2 Minuten für die Linie (111) und 500 Impulsen in 2 Minuten für die Linie (004)³⁰⁾. Dies beruht darauf, daß bei den Vielkristallen die durch die Korngröße gegebene reflektierende Fläche für eine bestimmte Reflexionsrichtung bedeutend kleiner ist als bei den Einkristallen, wo sie durch die Größe der Spaltblende des Spektrometers gegeben ist.

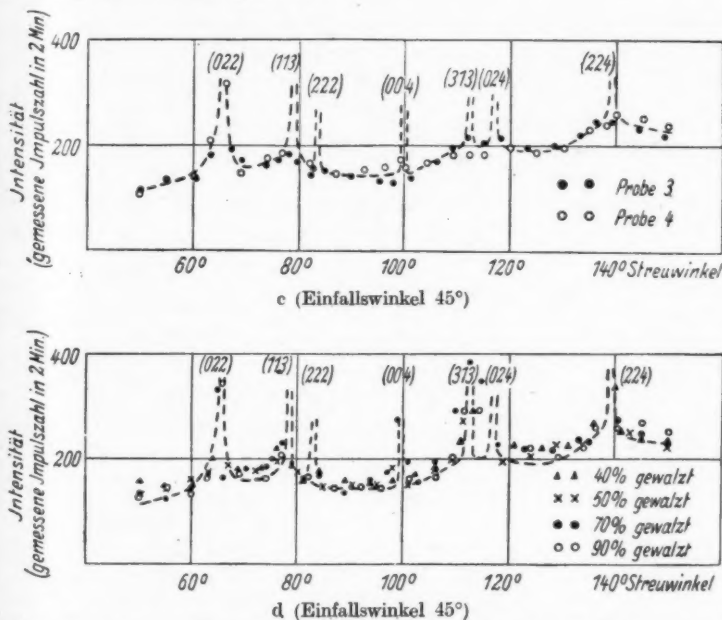


Abb. 7. Verlauf der diffusen Streustrahlung rekristallisierter (Teilbilder a und c) und plastisch verformter (Teilbilder b und d) Aluminium-Vielkristalle mit dem Abbeugungswinkel. Die Einfallswinkel bezüglich der zur Walzebene senkrechten Meßflächen sind bei den einzelnen Teilbildern angegeben. Die gestrichelten Kurven in den Teilbildern b u. d geben den Verlauf der Mittelwerte der unverformten Proben an

Bei den Vielkristallen können die diffusen Maxima getrennt nicht mehr beobachtet werden. Die stärksten Maxima liegen ja an den Stellen der normalen, hier bei jedem Einfallswinkel auftretenden Interferenzen und bewirken die zu beobachtende starke Verbreiterung am Fuß derselben (vgl. Abschnitt 4a); die schwächeren Maxima außerhalb der normalen Interferenzen liegen nun so dicht, daß sie ein höchstens nur noch schwach gewelltes Niveau ergeben, dessen Wellung innerhalb der Streuung der Meßwerte in den verhältnismäßig schmalen Zonen zwischen diesen Interferenzen nicht mehr festgestellt werden kann.

³⁰⁾ Es sei nochmals darauf hingewiesen, daß es sich hier um die unkorrigierten unmittelbar gemessenen Impulszahlen handelt.

Die Abb. 7b und 7d zeigen, daß auch bei den verformten vielkristallinen Proben die Schleierintensität durchschnittlich etwas höher liegt als bei den unverformten, aber trotz der wesentlichen größeren Verformungsgrade nicht mehr als bei den Einkristallen. Ein eindeutiger Zusammenhang mit dem Verformungsgrad ist auch hier nicht vorhanden.

c) Normale Interferenzen an Silber-Vielkristallen

An vielkristallinen, nach Abschnitt 3c behandelten Silberproben hat Schäcke¹⁰⁾ photographisch die Integralintensität I der normalen Debye-Scherrer-Linien gemessen und die in Tabelle 2 wiedergegebene Abnahme des Verhältnisses $I_{(333)}/I_{(111)}$ in Abhängigkeit vom Walzgrad erhalten. Da mit Annäherung an den Abbeugungswinkel Null die Intensitätsänderungen durch Störungen gegen Null gehen, so kann die Intensität der Linie (111) in erster Näherung als konstant angesehen werden. Unter dieser Annahme ergeben sich für die relative Abnahme $\Delta I_{(333)}/I_{(333)}^0$ (der Index Null bezieht sich auf den unverformten Zustand) die ebenfalls in Tabelle 2 angegebenen Werte.

Tabelle 2

Abhängigkeit des Verhältnisses der Integralintensität I der Linien (333) und (111) und der relativen Intensitätsabnahme $\Delta I_{(333)}/I_{(333)}^0$ vom Verformungsgrad δ von gestauchten Silberproben nach Schäcke¹¹⁾.

δ	0	10	20	30	40	50	60	80%
$I_{(333)}/I_{(111)}$	0,475	0,435	0,41	0,38	0,36	0,345	0,33	0,33
$\Delta I_{(333)}/I_{(333)}^0$	0	9	14	20	25	28	30	30%

Diese bedeutende Abnahme sollte eine entsprechende Zunahme der Schleierintensität zur Folge haben, die jedoch nach den beschriebenen Meßergebnissen nicht existiert und auch von Schäcke auf stark überbelichteten Aufnahmen nicht nachgewiesen werden konnte.

Schäcke hat mit Absicht zwei Ordnungen derselben Interferenz gewählt, um mögliche Textureinflüsse auszuschalten. Er hat jedoch übersehen, daß die Linie (115) denselben Abbeugungswinkel besitzt wie die Linie (333). Da die Netzebenen {115} anders orientiert und dreimal so häufig sind wie die Netzebenen {111}, so können die beobachteten Intensitätsänderungen durch einen Textureinfluß bedingt sein. Um diese Frage zu klären, wurde unter sonst denselben Bedingungen wie bei Schäcke die Integralintensität der Linien (002) und (004), mit denen keine anderen Linien koinzidieren¹²⁾, mit der beschriebenen Zählrohranordnung gemessen. Um beide Linien im Meßbereich der Einzelpulszählung erfassen zu können, wurde die Primärstrahlintensität um 30% gegenüber der für die Schleiermessungen benutzten Intensität herabgesetzt. Der Störuntergrund betrug hierbei 70 Impulse in zwei Minuten. Kleine Verschiebungen des Zählrohrs aus der Mittel-

¹¹⁾ Für die Linien (111) und (222) trifft dies auch zu, ihr Abstand ist jedoch wesentlich kleiner als der der gewählten Linien.

lage d
tatsächl

Die
Intens
grad a

Gemes
Integr
grad d

Prob.Nr.

1
1
1
1
1
2
3
4
5

unabh
Proben
ziemlic

Es
sichtig
densel
Pulver
 $L = 1$
Formf
und S

Da z
Benut

¹²⁾
York
¹³⁾

lage der Linien hatten keine Änderungen der Impulszahlen zur Folge, so daß tatsächlich die gesamte Linienintensität erfaßt wurde.

Die Meßergebnisse zeigt Tabelle 3. Man sieht, daß zwar die Absolutwerte der Intensität infolge der Ausbildung einer Textur mit zunehmendem Verformungsgrad abnehmen, daß aber die Verhältnisswerte $I_{(004)}/I_{(002)}$ innerhalb der Meßfehler

Tabelle 3

Gemessene und nach (1) bzw. Tabelle 1 korrigierte Impulszahlen in zwei Minuten für die Integralintensität der Linien (002) und (004) von gestauchten Silberproben (Verformungsgrad δ). Probe Nr. 1 wurde nach Abschnitt 3c vor der letzten Rekristallisation allseitig, die Proben Nr. 2–5 dreiseitig geschmiedet

		$I_{(002)}$					$I_{(004)}$					
Prob.Nr.	δ %	Messung			Mittelwerte		Messung					$I_{(004)}$ $I_{(002)}$
		1	2	3	unkorr.	corr.	1	2	3	unkorr.	corr.	
1	10	1285	1326	1270	1294	1762	203	195	220	206	214	0,122
1	23	1238	1220	1280	1246	1672	178	180	188	182	180	0,114
1	42	1100	1080	1090	1090	1384	150	165	135	150	156	0,113
1	55	710	714	710	711	822	98	104	98	100	102	0,124
1	65	872	846	870	863	1040	111	138	105	118	121	0,116
2	18	821	828	825	825	984	115	106	111	111	114	0,116
3	32	770	790	792	784	924	99	116	120	112	114	0,124
4	46	900	892	925	906	1104	115	138	131	128	132	0,120
5	58	690	699	702	697	804	90	105	95	97	100	0,125

Mittelwert von $I_{(004)}/I_{(002)}$: $0,119 \pm 0,004$

unabhängig vom Verformungsgrad sind und mit dem Wert der unverformten Proben übereinstimmen. Die von Schäcke beobachtete Änderung ist damit ziemlich sicher einem Textureinfluß zuzuschreiben.

Es sei noch bemerkt, daß die Theorie der Röntgeninterferenzen ohne Berücksichtigung von anderen Gitterstörungen als den thermischen Schwingungen genau denselben Wert für $I_{(004)}/I_{(002)}$ ergibt, wie die Beobachtung. Für ein plattenförmiges Pulverpräparat ist nämlich³²⁾, wenn $P = (1 + \cos^2 \vartheta)/2$ den Polarisationsfaktor, $L = 1/(\sin \vartheta \cos \vartheta)$ den Lorentzfaktor, $F = \cos \vartheta / \sin 2\vartheta = 1/(2 \sin \vartheta)$ einen Formfaktor, D den Debyeschen Temperaturfaktor, z die Flächenhäufigkeitszahl und S den Strukturfaktor bezeichnen:

$$I_{(hkl)} = z S^2 G D \quad (G = P L F). \quad (2)$$

Da z und S für die Linien (002) und (004) dieselben Werte besitzen, so ist unter Benutzung der bekannten Zahlenwerte³³⁾

$$\frac{I_{(004)}}{I_{(002)}} = \frac{G_{(004)}}{G_{(002)}} \cdot \frac{D_{(004)}}{D_{(002)}} = 0,148 \cdot 0,805 = 0,119. \quad (3)$$

³²⁾ A. H. Compton u. S. K. Allison, X-Rays in Theory and Experiment. New York (1935).

³³⁾ R. Glocker, Materialprüfung mit Röntgenstrahlen. J. Springer, Berlin 1936.

Dieser Befund ist ein weiterer Hinweis darauf, daß eine plastische Verformung die Intensität der normalen Interferenzen nicht merklich beeinflußt.

Die ersten Untersuchungen über die Beeinflussung der normalen Interferenzen durch eine plastische Verformung wurden ionometrisch von Hengstenberg und Mark³⁴⁾ an bis zu 6% gestauchten KCl-Kristallen mit MoK α -Strahlung durchgeführt. Die Verfasser fanden bei den niedrig indizierten Reflexen eine Zunahme, bei den höher indizierten Reflexen eine Abnahme der Intensität mit dem Verformungsgrad, die sie durch das Zusammenwirken der mit der Verformung zunehmenden Extinktion und einer gleichzeitig intensitätsvermindernden Wirkung von Störstellen zuschrieben. Weiterhin haben dieselben Verfasser³⁵⁾ die Linienintensitäten an geglähten und gewalzten Metallen (Ta, Wo, Mo) gemessen. Um einen möglichen Textureinfluß auszuschalten, haben sie das Verhältnis zweier Ordnungen derselben Interferenzen und zwar $I_{(004)}/I_{(002)}$ in Betracht gezogen und eine Abnahme desselben mit zunehmendem Walzgrad festgestellt. Wie jedoch Schäcke²⁸⁾ näher ausgeführt hat, kann diese Abnahme davon herrühren, daß beim Walzen die Textur in der Umgebung der Oberfläche stark inhomogen ist und wegen der verschiedenen Eindringtiefe der Röntgenstrahlung für die beiden Linien sich unterschiedlich auswirkt. Aus diesem Grunde haben wir unsere Proben nicht gewalzt, sondern gestaucht.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß in allen Fällen, in denen Intensitätsänderungen durch eine plastische Verformung festgestellt wurden, bestimmte sekundäre Einflüsse gleichzeitig wirksam waren, so daß diese Befunde noch einer weiteren Untersuchung bedürfen. Unsere Untersuchungen der diffusen Streustrahlung und der Integralintensität der normalen Interferenzen, bei denen wir alle störenden Nebeneinflüsse beseitigt zu haben glauben, haben übereinstimmend ergeben, daß eine plastische Verformung keine nachweisbare Intensitätsänderungen bewirkt.

Zusammenfassung

Es wird eine Spektrometeranordnung beschrieben zur raschen und genauen Messung der diffusen Streuung von Röntgenstrahlen mit einem Interferenzzählrohr bei Einzelimpulszählung.

Die Messungen werden an Spaltflächen von Zink-Einkristallen unter verschiedenen Einfallswinkeln durchgeführt. Sie ergeben in Übereinstimmung mit der Theorie des Temperatureinflusses eine Reihe ausgeprägter diffuser Maxima, deren Lage und Intensität vom Einfallswinkel abhängen. An Hand der Meßergebnisse wird ein qualitatives Bild des Verlaufs der Intensitätsfunktion der diffusen Streustrahlung in der Ebene $h = k$ des reziproken Gitter gezeichnet.

Plastische Dehnungen der Kristalle bis zu 30% sind ohne eindeutig nachweisbaren Einfluß auf die diffuse Streustrahlung. Auch durch sehr große plastische Verformung wird diese nicht meßbar beeinflußt, wie an bis zu 99% gewalzten Aluminium-Vielkristallen festgestellt wird.

Zum Vergleich wird die Integralintensität der normalen Interferenzlinien an bis zu 65% gestauchten Silbervielkristallen mit obiger Zählrohranordnung ge-

³⁴⁾ J. Hengstenberg u. H. Mark, Z. Physik **61**, 435 (1930).

³⁵⁾ J. Hengstenberg u. H. Mark, Naturwiss. **17**, 443 (1929).

messen. Um mögliche Textureinflüsse auszuschalten, wird das Intensitätsverhältnis zweier Ordnungen derselben Interferenz, nämlich (002) und (004) betrachtet. Es ergibt sich, daß dessen Wert durch eine plastische Verformung nicht meßbar geändert wird. Es wird gezeigt, daß bei früheren Messungen mit anderslautenden Ergebnissen sekundäre Einflüsse wirksam gewesen sind.

Eine plastische Verformung übt also weder auf die diffuse Streustrahlung noch auf die normalen Interferenzen einen nachweisbaren Einfluß aus.

Herrn Prof. U. Dehlinger sprechen wir für wertvolle Anregungen unseren herzlichen Dank aus.

Stuttgart, Institut für theoretische und angewandte Physik der Technischen Hochschule und Max-Planck-Institut für Metallforschung.

(Bei der Redaktion eingegangen am 27. Juni 1949.)

Laufende elektromagnetische Multipolwellen und eine neue Methode der Feld-Quantisierung

Von G. Molière

Max v. Laue zum 70. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht

Unter Verwendung einer komplexen Schreibweise und in enger Anlehnung an die Diracsche Theorie des Elektron-Positron-Feldes werden die ein- und auslaufenden elektromagnetischen Multipolwellen beliebiger Multipolordnung untersucht. Diese werden an Stelle der sonst üblichen Unterscheidung als elektrische und magnetische Multipolwellen durch ihren (zirkularen bzw. longitudinalen) Polarisationszustand unterschieden. Die Untersuchung führt zur Einführung einer Polarisationsvariablen, die zu den Diracschen q -Matrizen in Analogie steht. Eine modifizierte Quantisierungsvorschrift wird vorgeschlagen, die — im Fall des elektromagnetischen Feldes — von der Polarisationsvariablen wesentlich Gebrauch macht, und die zu endlicher Feldenergie führt.

Den Anlaß zu der vorliegenden Untersuchung gaben die bekannten Schwierigkeiten der Quantentheorie des elektromagnetischen Feldes, und zwar speziell diejenige Schwierigkeit, die einer konsequenten Formulierung der Quantentheorie der Strahlungsdämpfung und natürlichen Linienbreite bisher im Wege stand. Im Hinblick auf dieses Problem erschien eine eingehende Untersuchung der ein- und auslaufenden elektromagnetischen Kugelwellen beliebig hoher Multipolordnung sehr wünschenswert, und die Durchführung dieses Programms, das im wesentlichen der klassischen Maxwellschen Theorie angehört, nimmt in der vorliegenden Arbeit den größten Raum ein. Die benutzten Methoden und Begriffe freilich schließen sich eng an die Wellenmechanik und speziell die Diracsche relativistische Theorie des Elektrons an. Darüber hinaus wird im Schlußabschnitt (der nur den Charakter einer vorläufigen Mitteilung hat) eine Modifikation der Vertauschungsrelationen für die elektromagnetischen Feldgrößen vorgeschlagen, durch welche das Auftreten einer unendlichen Nullpunktsenergie vermieden wird, wobei von dem (im Verlaufe der Untersuchungen sich einstellenden) Begriff einer „Polarisations-Variablen“ wesentlich Gebrauch gemacht wird.

Eine vollständige Behandlung der stehenden elektromagnetischen Multipolfelder hat W. Heitler (1936)¹⁾ gegeben. Eine zugleich auch die ein- und auslaufenden Multipolwellen umfassende Untersuchung, die im Prinzip bereits die

¹⁾ W. Heitler, Proc. Cambridge philos. Soc. **32**, 112 (1936).

Lösung
und zw
Brogl
gangsp
Wä
von H
magne
liegend
mathem

Es
Kugel
skalare
die H
angese
sations
sich d
legen,
positiv
nünfti
lichen
über d
wisser
ich —
die Ur
mir da
Géhé
wellsc
Kugel

Es
fassun

bietet.
der Be

²⁾
Mathér
^{2a)}
freundl
³⁾
Wigne
gemein

⁴⁾
E. Go
ebenda

⁵⁾
Betrach
zitiert
(1931).

Lösung des Problems enthält, wurde von J. Géhéniau (1938)²⁾ durchgeführt, und zwar im Anschluß an die bekannte „Neutrino-Theorie des Lichtes“ von L. de Broglie. Die Ergebnisse Géhéniaus dürften jedoch von seinem speziellen Ausgangspunkt unabhängig sein.

Während der Korrektur erfuhr ich von der Existenz einer neueren Arbeit von H. A. Kramers^{2a)}, in der eine Lösung des Problems der laufenden elektromagnetischen Kugelwellen angegeben wird. Diese Arbeit weist mit der vorliegenden viele Berührungspunkte auf, unterscheidet sich jedoch von ihr in der mathematischen Form wesentlich.

Es wurden bisher stets in der Quantentheorie der Strahlung die auslaufenden Kugelwellen in einer — meines Erachtens — inkonsequenten, eigentlich nur für skalare Felder zulässigen Weise behandelt. So wird stets der Faktor e^{ikr}/r (bzw. die Heisenbergsche δ_+ -Funktion) als charakteristisch für auslaufende Wellen angesehen, während diese konsequenterweise je nach dem (zirkularen) Polarisationszustand durch e^{ikr}/r bzw. e^{-ikr}/r beschrieben werden sollte. Zwar läßt sich das (reelle) elektromagnetische Feld so in zwei komplexe Anteile zerlegen, daß deren einer bei der Fourierzerlegung zu Zeitfaktoren $e^{-i\omega t}$ mit positiven Frequenzen ω gehört. Dieser Feldanteil genügt dann aber keiner vernünftigen Differentialgleichung, sondern nur einer solchen, die von dem uneigentlichen Differentialoperator $\sqrt{-\Delta}$ Gebrauch macht, der nur auf dem Umwege über die Fouriertransformation bei stets positiver Wahl des Vorzeichens gewisser Quadratwurzeln einen Sinn erhält³⁾. In diesen Inkonssequenzen vermute ich — und beabsichtige dies in nachfolgenden Untersuchungen näher zu prüfen — die Ursache für die Schwierigkeiten bei der Strahlungsdämpfung⁴⁾. Es erscheint mir daher — trotz der prinzipiellen Vorwegnahme durch die Untersuchungen von Géhéniau und Kramers — eine erneute, allein auf der Grundlage der Maxwell'schen Theorie beruhende Untersuchung der laufenden elektromagnetischen Kugelwellen gerechtfertigt.

§ 1. Formale Vorbemerkungen

Es wurde bereits oft⁵⁾ auf den Vorteil hingewiesen, den eine komplexe Zusammenfassung der elektrischen und magnetischen Feldstärke, etwa in der Form:

$$\mathfrak{F} = \mathfrak{E} - i \mathfrak{G}; \quad \mathfrak{F}^* = \mathfrak{E} + i \mathfrak{G} \quad (1,1)$$

bietet. Der besondere Nutzen dieser komplexen Schreibweise für unseren Zweck der Behandlung von Kugelwellen wird im folgenden deutlich werden. Die Max-

²⁾ J. Géhéniau, *Mécanique ondulatoire de l'électron et du photon*. La Chimie Mathématique, vol. 3, Paris 1938.

^{2a)} H. A. Kramers, *Physika X* (1943) 261. Ich bin Herrn J. Géhéniau für den freundlichen Hinweis auf diese Arbeit zu Dank verpflichtet.

³⁾ W. Pauli, *Handbuch d. Physik* **24**, 2 (1933) (?). Vgl. auch die Arbeit von E. P. Wigner, *Z. Physik* **124**, 665 (1948), die trotz der völlig andersartigen Zielrichtung einige gemeinsame Gesichtspunkte mit der vorliegenden Arbeit enthält.

⁴⁾ W. Heitler u. H. W. Peng, *Proc. Cambridge philos. Soc.* **38**, 296 (1942); E. Gora, *Z. Physik* **120**, 121 (1943); J. Hamilton, *Proc. phys. Soc.* **59**, 917 (1947); ebenda **62**, 2 und 12 (1949).

⁵⁾ Vgl. insbesondere F. J. Belinfante, *Nature* **143**, 201 (1939). Ferner die kurzen Betrachtungen des Verf. G. Molière, *Ann. Physik* **37**, 415 (1940), die im folgenden als I zitiert wird; vergl. auch O. Laporte u. G. E. Uhlenbeck, *Phys. Rev.* **37**, 1380 (1931).

wellschen Gleichungen nehmen nach (1,1) die Gestalt an:

$$i \partial \vec{\mathfrak{F}} / \partial t = \text{rot } \vec{\mathfrak{F}} - 4\pi \vec{j}; \quad i \text{div } \vec{\mathfrak{F}} = 4\pi \varrho, \quad (1,2)$$

die hier für spätere Zwecke vollständig angegeben sei, obgleich wir uns in der vorliegenden Untersuchung auf den Fall verschwindender Strom- und Ladungsdichte

$$\vec{j} = 0 \text{ und } \varrho = 0 \quad (1,3)$$

beschränken werden. $\vec{\mathfrak{F}}^*$ genügt den zu (1,2) konjugiert-komplexen Gleichungen. (Es werden Einheiten benutzt, in denen die Lichtgeschwindigkeit $c = 1$ und die Plancksche Konstante $\hbar = 1$ ist.)

Nach I kann man die drei Matrizen:

$$\zeta_x = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix}; \quad \zeta_y = \begin{pmatrix} 0 & 0 & i \\ 0 & 0 & 0 \\ -i & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \zeta_z = \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (1,4)$$

eingeführen, die den bekannten Vertauschungsrelationen für die Drehimpulskomponenten genügen. Betrachtet man die drei Matrizen (1,4) als Komponenten eines formalen Vektors $\vec{\zeta}$, so schreibt sich der Operator „rot“ in (1,2) in der Form

$$\omega = \text{rot} = \left(\vec{\zeta}, \frac{1}{i} \nabla \right). \quad (1,5)$$

(Die weitere Abkürzung ω für den Operator (1,5) soll an „Frequenz“ erinnern.)

Die Zeilen und Spalten der Matrizen (1,4) beziehen sich auf die Komponenten des Feldvektors $\vec{\mathfrak{F}}$ nach einem kartesischen Koordinatensystem x, y, z . Von dieser Darstellung wollen wir übergehen zu derjenigen neuen, in der ζ_z diagonal ist. Dies wird erreicht durch die Transformation:

$$u \zeta_x u^{-1}, \quad u \zeta_y u^{-1}, \quad u \zeta_z u^{-1} \quad (1,6)$$

(wofür im folgenden wieder ζ_x, ζ_y und ζ_z geschrieben wird) mit Hilfe der unitären Transformationsmatrix

$$(u_{\zeta_z, i}) = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} - i/\sqrt{2} & 0 \\ 1/\sqrt{2} & i/\sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (1,7)$$

mit $u^{-1} = u_{\zeta_z, i}^*$, wobei der Index i die Marken x, y und z und der Index ζ_z die drei Eigenwerte 1, -1 und 0 durchläuft, wofür (zur deutlichen Unterscheidung von den Eigenwerten anderer Größen, die die gleichen Werte durchlaufen) die Marken $+, -, 0_z$ benutzt werden sollen. In der neuen Darstellung lauten die ζ :

$$\zeta_x = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1/\sqrt{2} \\ 0 & 0 & 1/\sqrt{2} \\ -1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & 0 \end{pmatrix}; \quad \zeta_y = \begin{pmatrix} 0 & 0 & i/\sqrt{2} \\ 0 & 0 & i/\sqrt{2} \\ -i/\sqrt{2} & -i/\sqrt{2} & 0 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \zeta_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (1,8)$$

und für die Feldkomponenten in der neuen Darstellung erhält man gemäß:

$$\mathfrak{F}_{\zeta'_z} = \sum_{i=x,y,z} u_{\zeta'_z, i} \mathfrak{F}_i \quad (1,9)$$

$$\mathfrak{F}_{+z} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\mathfrak{F}_x - i \mathfrak{F}_y); \mathfrak{F}_{-z} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\mathfrak{F}_x + i \mathfrak{F}_y) \text{ und } \mathfrak{F}_{0z} = \mathfrak{F}_z. \quad (1,9')$$

§ 2. Ebene Wellen

Wir machen nun für den Feldvektor $\mathfrak{F} = (\mathfrak{F}_{+z}, \mathfrak{F}_{-z}, \mathfrak{F}_{0z})^e$ einen Ansatz in Form einer ebenen Welle, d. h. setzen \mathfrak{F} proportional zu $e^{i(\mathfrak{f}, \mathfrak{r})}$, und wählen dabei der Einfachheit halber zunächst den Wellenvektor \mathfrak{f} in Richtung der positiven z -Achse. Weiter verlangen wir, daß dieses \mathfrak{F} eine Eigenfunktion von $\omega = \left(\vec{\zeta}, \frac{1}{i} \nabla\right)$ sein, d. h. der Eigenwertgl.

$$\omega \mathfrak{F} = \left(\vec{\zeta}, \frac{1}{i} \nabla\right) \mathfrak{F} = \omega' \mathfrak{F} \quad (2,1)$$

(ω' = Eigenwert des Operators ω) genügen soll. Für unseren Ansatz als ebene Welle folgt daraus:

$$(\zeta, \mathfrak{f}) \mathfrak{F} = \omega' \mathfrak{F} \quad (2,2)$$

und mit der genannten Spezialisierung $\mathfrak{f}_x = \mathfrak{f}_y = 0$ und $\mathfrak{f}_z = k$:

$$k \cdot \zeta_z \mathfrak{F} = \omega' \mathfrak{F}. \quad (2,2')$$

Es folgt daraus, daß eine zu e^{ikz} proportionale Welle \mathfrak{F} bezüglich ihrer Abhängigkeit vom Vektorindex zugleich Eigenfunktion von ζ_z sein muß, wenn sie Eigenfunktion von ω sein soll, und es gilt für die Eigenwerte $\omega' = k \zeta'_z$. Nach der Wellengleichung (= Maxwell'schen Gl.) (1,2) ist der zugehörige Zeitfaktor $e^{-i\omega' t}$. Man erkennt ferner leicht (vergl. I), daß die drei durch den Eigenwert ζ'_z unterschiedenen Fälle sich durch den Polarisationszustand: rechtszirkular, linkszirkular und longitudinal unterscheiden, so daß folgendes Schema gilt:

Polarisation:	„rechts“	„links“	„long“
$\zeta_z =$	+ 1	- 1	0
$\omega' =$	+ k	- k	0
$\mathfrak{F} =$	$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \cdot e^{ik(z-t)}$	$\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \cdot e^{ik(z+t)}$	$\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \cdot e^{ikz}$

(2,3)

Analog gilt für eine beliebige Richtung des Wellenvektors \mathfrak{f} :

Polarisation:	„rechts“	„links“	„long“
$\left(\vec{\zeta}, \frac{\mathfrak{f}}{k}\right)' =$	+ 1	- 1	0
$\omega' =$	+ k	- k	0
$\mathfrak{F} =$	$\mathfrak{F}_{+\mathfrak{f}} \cdot e^{i[(\mathfrak{f}, \mathfrak{r}) - kt]}$	$\mathfrak{F}_{-\mathfrak{f}} \cdot e^{i[(\mathfrak{f}, \mathfrak{r}) + kt]}$	$\mathfrak{F}_{0\mathfrak{f}} \cdot e^{i(\mathfrak{f}, \mathfrak{r})}$

(2,3)

Dabei sind $\mathfrak{F}_{+\mathfrak{f}}$, $\mathfrak{F}_{-\mathfrak{f}}$ und $\mathfrak{F}_{0\mathfrak{f}}$ Eigenfunktionen von $\left(\vec{\zeta}, \frac{\mathfrak{f}}{k}\right)$, die, wenn der Einheitsvektor \mathfrak{f}/k durch seine Polarwinkel ϑ_k und φ_k bezüglich der z -Richtung als

^{e)} Genau genommen sollten wir die drei Feldkomponenten als einspaltige Matrix untereinander schreiben; die raumsparende Schreibweise in einer Zeile kann aber wohl zu keinen Mißverständnissen führen.

Polarachse bezeichnet wird, die folgende Gestalt haben, die der Vollständigkeit halber hier angemerkt werde:

$$\begin{aligned} \mathfrak{F}_{+1} &= \begin{bmatrix} \frac{1}{2} (\cos \vartheta_k + 1) e^{-i\varphi_k} \\ \frac{1}{2} (\cos \vartheta_k - 1) e^{i\varphi_k} \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} \sin \vartheta_k \end{bmatrix}; \\ \mathfrak{F}_{-k} &= \begin{bmatrix} \frac{1}{2} (\cos \vartheta_k - 1) e^{-i\varphi_k} \\ \frac{1}{2} (\cos \vartheta_k + 1) e^{i\varphi_k} \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} \sin \vartheta_k \end{bmatrix} \text{ und } \mathfrak{F}_{0k} = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \sin \vartheta_k e^{-i\varphi_k} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \sin \vartheta_k e^{i\varphi_k} \\ \cos \vartheta_k \end{bmatrix} \quad (2,4) \end{aligned}$$

§ 3. Deutung der Operatoren

Zur Deutung der in (2,3') zusammengefaßten Ergebnisse ist zunächst zu beachten, daß eine zum Eigenwert $+1$ gehörige Eigenfunktion von $\left(\vec{\zeta}, \frac{\mathbf{f}}{k}\right)$ zugleich Eigenfunktion zum Eigenwert -1 von $\left(\vec{\zeta}, \frac{\mathbf{f}'}{k}\right)$ ist, wenn \mathbf{f}' den entgegengesetzt gerichteten Wellenvektor bedeutet. Man erkennt daraus, daß die Fortschreitungsrichtung einer ebenen Welle keineswegs die Richtung des Wellenvektors \mathbf{f} zu sein braucht; vielmehr liegt dann und nur dann Fortschreiten nach einer — etwa durch einen Einheitsvektor \hat{s} — gegebenen Richtung vor, wenn die Welle bezüglich ihrer Abhängigkeit vom Vektorindex Eigenfunktion zum Eigenwert $+1$ der Projektion $(\vec{\zeta}, \hat{s})$ des Operator-Vektors $\vec{\zeta}$ auf die Richtung \hat{s} ist. Es spielt somit $\vec{\zeta}$ im Fall des Maxwell'schen Feldes genau die gleiche Rolle wie der Operatorvektor $\vec{\alpha}$ im Fall des Dirac'schen (Elektronen-Positronen-)Feldes, und wir können daher $\vec{\zeta}$ als den „Geschwindigkeitsoperator des Photons“ deuten.

Während die genannte Deutung von $\vec{\zeta}$ als Geschwindigkeitsoperator des Photons unabhängig von dem jeweils vorliegenden Polarisationszustand streng gilt, sind die folgenden Zuordnungen zunächst wörtlich nur für den rechtszirkularen Polarisationszustand zu verstehen, während für den linkszirkularen Fall in den folgenden Deutungen das umgekehrte Vorzeichen zu nehmen ist:

$$\text{Energie des Photons} = \omega \equiv \left(\vec{\zeta}, \frac{1}{i} \nabla\right) \quad (3,1a)$$

$$\text{Impuls des Photons} = \frac{1}{i} \nabla \quad (3,1b)$$

$$\text{Bahndrehimpuls des Photons} = \mathfrak{L} \equiv \left[\mathbf{r}, \frac{1}{i} \nabla\right] \quad (3,1c)$$

$$\text{Spin des Photons } \vec{s} = \vec{\zeta} \quad (3,1d)$$

$$\text{Gesamtdrehimpuls des Photons} = \mathfrak{L} + \vec{\zeta} \equiv \mathfrak{J}. \quad (3,1e)$$

Die letztere Deutung (3,1e) und damit zugleich (3,1d) erhält ihren Sinn daraus, daß — wie man leicht zeigt — der Operator $\left[\mathbf{r}, \frac{1}{i} \nabla\right] + \vec{\zeta}$ mit ω vertauschbar, d. h. eine Konstante der Bewegung ist.

Eine weitere dynamische Variable des Photons, die weiter unten für die Untersuchung der Kugelwellen eine maßgebliche Rolle spielen wird, ist das Skalarprodukt von Spin- und Bahndrehimpuls, für das wir die Bezeichnung D einführen:

$$D = (\vec{\zeta}, \mathfrak{L}) = \left(\vec{\zeta}, \left[\mathbf{r}, \frac{1}{i} \nabla\right]\right). \quad (3,2)$$

Diese Deutung der Größe D ist — ähnlich wie diejenige von $\vec{\zeta}$ als Geschwindigkeit — unabhängig vom Polarisationszustand gültig.

Um den Sinn der obigen Definitionen für dynamische Variable des einzelnen Photons verständlich zu machen, sind noch einige weitere Betrachtungen nötig: Wir bemerken zunächst, daß im Fall eines rein transversalen Feldes der Feldvektor \mathfrak{F} gemäß

$$\mathfrak{F} = \text{rot } \mathfrak{C} = \omega \mathfrak{C} \quad (3,3)$$

aus dem (komplexen und quellenfrei zu wählenden) Vektorpotential \mathfrak{C} abgeleitet werden kann (vgl. I). Mit Hilfe dieser neuen Feldgröße \mathfrak{C} bilden wir den Ausdruck (Skalarprodukt):

$$\frac{1}{8\pi} (\mathfrak{F}^*, \mathfrak{C}), \quad (3,4)$$

der, wie leicht einzusehen (es ist dafür zu beachten, daß bei Gültigkeit von (1,3) \mathfrak{C} der gleichen Differentialgl. (1,2) genügt wie \mathfrak{F} !) im Fall eines rein rechtszirkularen (d. h. in rechtszirkuläre ebene Wellen zerlegbaren) Feldes stets positiv und im Fall eines linkszirkularen Feldes negativ ist. Im Einklang mit den Vertauschungsrelationen der Feldgrößen (vgl. Schlußabschnitt!) kann (3,4) im Falle „rechts“ mit der räumlichen Dichte der Photonen und im Falle „links“ mit minus Photonen-dichte identifiziert werden. (Genau genommen sollte dazu an Stelle von (3,4) der symmetrische Ausdruck $\frac{1}{16\pi} \{(\mathfrak{F}^*, \mathfrak{C}) + (\mathfrak{C}^*, \mathfrak{F})\}$ treten, doch wollen wir der Übersichtlichkeit halber hier von der dadurch bedingten — unwesentlichen — Komplizierung absehen.

Der Sinn der Deutung von (3,4) wird nun — im Zusammenhang mit (3,1a bis e) erst völlig klar aus der Vorschrift, nach der die dem Feld zukommenden Dichtefunktionen dynamischer Größen (wie z. B. Energiedichte, Gesamtdrehimpulsdichte usw.) mit Hilfe der entsprechenden Operatoren für das Photon zu berechnen sind: Ist A irgendeine dynamische Größe und a der zugehörige Operator für das einzelne Photon, so ist die Dichte der im Feld enthaltenen Größe A gegeben durch den Ausdruck:

$$\frac{1}{8\pi} (\mathfrak{F}^*, a \mathfrak{C}). \quad (3,5)$$

So überzeugt man sich z. B. leicht, — am bequemsten unter Verwendung der kartesischen Darstellung, in der die ζ die Gestalt (1,4) haben —, daß

$$\frac{1}{8\pi} (\mathfrak{F}^*, \omega \mathfrak{C}) = \frac{1}{8\pi} (\mathfrak{F}^*, \mathfrak{F}) = \frac{1}{8\pi} \{\mathfrak{E}^2 + \mathfrak{H}^2\} \quad (3,6a)$$

die Energiedichte und

$$\frac{1}{8\pi} (\vec{\mathfrak{F}}^*, \vec{\zeta} \omega \mathfrak{E}) = \frac{1}{8\pi} (\vec{\mathfrak{F}}^*, \vec{\zeta} \vec{\mathfrak{F}}) = \frac{1}{4\pi} [\mathfrak{E}, \mathfrak{H}] \quad (3,6b)$$

den Pointingschen Vektor bedeutet, — letzteres im Einklang mit unserer Deutung von $\vec{\zeta}$ als Geschwindigkeitsoperator des Photons.

Bemerkenswerterweise sind die nach (3,5) gebildeten Dichte-Ausdrücke unabhängig von dem mehrfach erwähnten, vom Polarisationszustand abhängenden Vorzeichen. Wir verabreden daher, so zu tun, als ob die Zuordnungen (3,1a—e) unabhängig vom jeweiligen Polarisationszustand in jedem Fall wörtlich verstanden werden dürften. Der Fehler, den wir damit begehen, kompensiert sich für das Gesamtfeld dadurch, daß das falsche (negative) Vorzeichen immer zugleich bei (3,1a—e) und bei (3,4) auftritt. Indem wir eine zur Löchertheorie analoge Sprechweise benutzen, betrachten wir also jetzt das transversale elektromagnetische Feld als aus einer positiven Anzahl von rechtszirkularen Photonen positiver Energie und einer „negativen Anzahl“ von linkszirkularen Photonen negativer Energie aufgebaut.

Diese, im folgenden der Bequemlichkeit halber zunächst verwendete Sprech- und Deutungsweise ist natürlich nur ein Notbehelf. Im Verlaufe dieser Untersuchungen werden wir zu einer sinnvolleren Formulierung unter Verwendung einer „Polarisationsvariablen \mathbf{P} “ gelangen, die bei Vorliegen eines ungemischten Polarisationszustandes „rechts“, „links“ oder „long“ jeweils den Eigenwert $+1$, -1 oder 0 annimmt. Unter anderem wird danach auch die Verknüpfung des Geschwindigkeitsoperators $\vec{\zeta}$ mit dem Spinoperator \vec{s} des Photons durch \mathbf{P} vermittelt werden, und insofern wird unsere Polarisationsvariable eine ähnliche Rolle spielen wie die Diracsche Matrix ρ_1 , die die Diracschen α mit den Paulischen σ verknüpft. Hieran soll u. a. die Bezeichnungsweise \mathbf{P} erinnern. — Den wesentlichsten Gebrauch von der neuen Polarisationsvariablen, nämlich für eine Modifikation der Feld-Vertauschungsrelationen, durch die die unendliche Nullpunktsenergie wegfällt, werden wir im Schlußabschnitt vorschlagen.

§ 4. Die Operatoren in Polarkoordinaten

Zur Vorbereitung auf unser Problem, die Gestalt und Eigenschaften der Multipolwellen zu bestimmen, führen wir Polarkoordinaten mit der positiven z -Richtung als Polarachse ein. Es sei jedoch sogleich ausdrücklich darauf hingewiesen, daß die Komponenten der Feldgrößen $\vec{\mathfrak{F}}$ nach wie vor durch die Eigenwerte ζ_z (die wir als Spin-Indizes betrachten) markiert werden sollen. Die Feldkomponenten $\vec{\mathfrak{F}}_z$ sollen jedoch als Funktionen des Vektors $\mathbf{r} = (r, \vartheta, \varphi)$ in Polarkoordinaten betrachtet werden. Demgemäß ist auch der Nabla-Vektor durch seine Komponenten nach den Polarrichtungen: $\nabla_r = \partial/\partial r$, $\nabla_\vartheta = \partial/r\partial\vartheta$ und $\nabla_\varphi = \partial/r \sin\vartheta\partial\varphi$ auszu- drücken. Schließlich sollen an Stelle der bisherigen ζ_x , ζ_y und ζ_z neue Matrizen ζ_r , ζ_ϑ und ζ_φ eingeführt werden, und zwar wie gewöhnliche Vektorkomponenten gemäß:

$$\begin{aligned} \zeta_r &= \zeta_x \sin\vartheta \cos\varphi + \zeta_y \sin\vartheta \sin\varphi + \zeta_z \cos\vartheta; \\ \zeta_\vartheta &= \zeta_x \cos\vartheta \cos\varphi + \zeta_y \cos\vartheta \sin\varphi - \zeta_z \sin\vartheta; \\ \zeta_\varphi &= -\zeta_x \sin\varphi + \zeta_y \cos\varphi. \end{aligned} \quad (4,1)$$

Dies sind Matrizen, deren Zeilen und Spalten weiterhin durch ζ'_z numeriert sind, und die explizit lauten:

$$\zeta_r = \begin{pmatrix} \cos \vartheta & ; & 0 & ; & \frac{-\sin \vartheta e^{-i\varphi}}{\sqrt{2}} \\ 0 & ; & -\cos \vartheta & ; & \frac{\sin \vartheta e^{i\varphi}}{\sqrt{2}} \\ \frac{-\sin \vartheta e^{i\varphi}}{\sqrt{2}} & ; & \frac{\sin \vartheta e^{-i\varphi}}{\sqrt{2}} & ; & 0 \end{pmatrix}; \quad (4,2)$$

$$\zeta_\theta = \begin{pmatrix} -\sin \vartheta & ; & 0 & ; & \frac{-\cos \vartheta e^{-i\varphi}}{\sqrt{2}} \\ 0 & ; & \sin \vartheta & ; & \frac{\cos \vartheta e^{i\varphi}}{\sqrt{2}} \\ \frac{-\cos \vartheta e^{i\varphi}}{\sqrt{2}} & ; & \frac{\cos \vartheta e^{-i\varphi}}{\sqrt{2}} & ; & 0 \end{pmatrix}; \quad \zeta_\varphi = \begin{pmatrix} 0 & ; & 0 & ; & \frac{i e^{-i\varphi}}{\sqrt{2}} \\ 0 & ; & 0 & ; & \frac{i e^{i\varphi}}{\sqrt{2}} \\ \frac{-i e^{i\varphi}}{\sqrt{2}} & ; & \frac{-i e^{-i\varphi}}{\sqrt{2}} & ; & 0 \end{pmatrix}.$$

Es gelten die Vertauschungsrelationen:

$$\zeta_r \zeta_\theta - \zeta_\theta \zeta_r = i \zeta_\varphi \text{ und zyklisch.} \quad (4,3)$$

Ferner liest man unmittelbar von (4,2) ab, daß

$$\frac{\partial \zeta_r}{\partial \theta} = \zeta_\theta \text{ und } \frac{\partial \zeta_r}{\partial \varphi} = \sin \vartheta \zeta_\varphi. \quad (4,4)$$

Als nächsten Schritt schreiben wir den in (3,2) eingeführten Operator D in Polarkoordinaten um, und erhalten:

$$D = \zeta_\varphi \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \theta} - \zeta_\theta \frac{1}{i \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \varphi}. \quad (4,5)$$

Drückt man schließlich $\omega = \left(\vec{\zeta}, \frac{1}{i} \nabla \right)$ in Polarkoordinaten aus, so folgt zunächst:

$$\omega = \frac{1}{i} \zeta_r \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{i r} \zeta_\theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{i r \sin \vartheta} \zeta_\varphi \frac{\partial}{\partial \varphi}, \quad (4,6)$$

was man mit Benutzung von (4,3) (4,4) und (4,5) in die für unsere Zwecke bequeme Form bringen kann:

$$\omega = \left(\vec{\zeta}, \frac{1}{i} \nabla \right) = \frac{1}{r} \left\{ \zeta_r \left(\frac{1}{r} + \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{1}{r} (\zeta_r D - D \zeta_r) \right\}. \quad (4,7)$$

§ 5. Die Eigenfunktionen von D

Unser Problem besteht darin, Lösungen der Wellengleichung (1,2) in Polarkoordinaten zu finden, die zugleich Eigenfunktionen des Gesamtdrehimpulses $\mathfrak{J} = \mathfrak{L} + \vec{\zeta}$ sind, und die wir so zu bestimmen wünschen, daß sie zu bestimmtem Eigenwert $j(j+1)$ von \mathfrak{J}^2 und zu bestimmtem Eigenwert m von $\mathfrak{J}_z = \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} + \zeta_z$ gehören. Als ersten Schritt auf diesem Wege werden wir Eigenfunktionen von D bestimmen, die wir durch einen passenden Ansatz so auswählen, daß sie zugleich

Eigenfunktionen von \mathfrak{L}^2 zum Eigenwert $l(l+1)$ sind und zu bestimmtem $\mathfrak{S}_z = m$ gehören.

D wirkt nur auf die Winkel ϑ, φ und auf den Spinindex ζ_z und lautet explizit:

$$D = \begin{pmatrix} -i \frac{\partial}{\partial \varphi} & ; & 0 & ; & \frac{e^{-i\varphi}}{\sqrt{2}} \left(\frac{\partial}{\partial \vartheta} - i \operatorname{ctg} \vartheta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \\ 0 & ; & i \frac{\partial}{\partial \varphi} & ; & \frac{e^{i\varphi}}{\sqrt{2}} \left(\frac{\partial}{\partial \vartheta} + i \operatorname{ctg} \vartheta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \\ -\frac{e^{i\varphi}}{\sqrt{2}} \left(\frac{\partial}{\partial \vartheta} + i \operatorname{ctg} \vartheta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right); & -\frac{e^{-i\varphi}}{\sqrt{2}} \left(\frac{\partial}{\partial \vartheta} - i \operatorname{ctg} \vartheta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right); & 0 \end{pmatrix} \quad (5,1)$$

Der geeignete Ansatz für die gesuchten (vom Spinindex und von den Winkeln abhängigen) Eigenfunktionen von D lautet:

$$\Phi = \begin{pmatrix} \Phi_{+s}(\vartheta, \varphi) \\ \Phi_{-s}(\vartheta, \varphi) \\ \Phi_{0s}(\vartheta, \varphi) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{+} \cdot \overline{P_l^{m-1}}(\cos \vartheta) e^{i(m-1)\varphi} \\ a_{-} \cdot \overline{P_l^{m+1}}(\cos \vartheta) e^{i(m+1)\varphi} \\ a_0 \cdot \overline{P_l^m}(\cos \vartheta) e^{im\varphi} \end{pmatrix}, \quad (5,2)$$

mit dem wir die Eigenwertgleichung

$$D\Phi = D'\Phi \quad (5,3)$$

zu befriedigen suchen. (D' = Eigenwert von D). Die $\overline{P_l^m}$ in (5,2) sind normierte zugeordnete Kugelfunktionen. Indem wir die für diese gültigen bequemen Formeln:

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial}{\partial \vartheta} - m \operatorname{ctg} \vartheta \right] \overline{P_l^m} &= \sqrt{(l-m)(l+m+1)} \\ \text{und} \quad \left[\frac{\partial}{\partial \vartheta} + m \operatorname{ctg} \vartheta \right] \overline{P_l^m} &= -\sqrt{(l-m+1)(l+m)} \end{aligned} \quad (5,4)$$

benutzen, können wir die Wirkung von D auf den Ansatz (5,2) für Φ unmittelbar beurteilen. Damit gelingt es, die Eigenwertgl. (5,3) auf eine vereinfachte Eigenwertgleichung für (a_{+}, a_{-}, a_0) zurückzuführen, welche lautet:

$$\begin{pmatrix} m-1-D' & ; & 0 & ; & -\sqrt{\frac{(l-m+1)(l+m)}{2}} \\ 0 & ; & -m-1-D' & ; & \sqrt{\frac{(l-m)(l+m+1)}{2}} \\ -\sqrt{\frac{(l-m+1)(l+m)}{2}} & ; & \sqrt{\frac{(l-m)(l+m+1)}{2}} & ; & -D' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{+} \\ a_{-} \\ a_0 \end{pmatrix} = 0 \quad (5,5)$$

Die Auflösung der zugehörigen Säkulargleichung ergibt die Eigenwerte:

$$D' = l, -1 \quad \text{und} \quad -(l+1), \quad (5,6)$$

die man auf Grund der Beziehungen $\mathfrak{L}^2 = l(l+1)$, $\vec{\zeta}^2 = 2$ und $\mathfrak{S}^2 = (\mathfrak{S} + \vec{\zeta})^2 = j(j+1)$ bestimmten Werten j zuordnen kann. In bekannter Weise erhält man

schließlich die zugehörigen a_+ , a_- und a_0 , die in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind: (5,7)

$D =$	l	-1	$-(l+1)$
$j =$	$l+1$	l	$l-1$
$a_+ = -\sqrt{(l+m)(l+m+1)}:u$	$\sqrt{(l+m)(l-m+1)}:v$	$+\sqrt{(l-m)(l-m+1)}:w$	
$a_- = +\sqrt{(l-m)(l-m+1)}:u$	$\sqrt{(l-m)(l+m+1)}:v$	$-\sqrt{(l+m)(l+m+1)}:w$	
$a_0 = \sqrt{2(l+m+1)(l-m+1)}:u$	$m \cdot \sqrt{2}:v$	$\sqrt{2(l+m)(l-m)}:w$	

Dabei ist zur Abkürzung gesetzt:

$$u = \sqrt{2(l+1)(2l+1)}; v = \sqrt{2l(l+1)} \text{ und } w = \sqrt{2l(2l+1)}. \quad (5,7)$$

Die Lösungen (5,2) mit den jeweiligen Konstanten (5,7) können durch die drei ganzen Zahlen j , l und m unterschieden werden und sollen mit $\Phi_{j,l}^m$ bezeichnet werden. Gelegentlich werden wir auch für die den drei Spalten in (5,7) entsprechenden Lösungen respektive $\Phi_{j,a}^m$, $\Phi_{j,b}^m$ und $\Phi_{j,c}^m$ oder auch kurz einfach, Φ_a , Φ_b und Φ_c schreiben. Die Lösungen sind orthogonal und auf eins normiert.

§ 6. Unterscheidung der Multipolwellen durch ihren Polarisationszustand

Die allgemeinste zu Drehimpulszahlen j und m gehörige Kugelwelle kann nach unserem letzten Ergebnis angesetzt werden in der Form:

$$\mathfrak{F} = R_{j,a}(r)\Phi_{j,a}^m + R_{j,b}(r)\Phi_{j,b}^m + R_{j,c}(r)\Phi_{j,c}^m. \quad (6,1)$$

Dabei ist durch j die Multipolordnung festgelegt: $j=1$ bedeutet eine Dipolwelle, $j=2$ eine Quadrupolwelle usw. — Mit dem Ansatz (6,1) müssen wir nun in die Wellengl. (1,2) (mit $j=0$) eingehen. Zweckmäßig werden wir dabei so vorgehen, daß wir — ähnlich wie im § 2 für die ebenen Wellen — \mathfrak{F} nach (6,1) als Eigenfunktion des Operators ω bestimmen. Auf diese Weise erhalten wir Lösungen der Wellengleichung, die zu einem bestimmten (zirkularen bzw. longitudinalen) Polarisationszustand gehören. Die Charakterisierung der transversalen Multipolwellen durch ihren rechts- bzw. linkszirkularen Polarisationszustand tritt dabei an Stelle der sonst üblichen Unterscheidung zwischen elektrischen und magnetischen Multipolwellen.

Um nun die Eigenwertgleichungen $\omega \mathfrak{F} = \omega' \mathfrak{F}$ lösen zu können, müssen wir zunächst einmal die Wirkung des Operators ζ_r auf die nach (5,2) und (5,7) gegebenen Spin- und Winkelfunktionen Φ_a , Φ_b und Φ_c studieren. Die etwas umständliche Rechnung mit Hilfe bekannter Rekursionsformeln für die zugeordneten Kugelfunktionen führt zu dem sehr übersichtlichen Ergebnis (die ein für allemal festen Indizes j und m bei den Φ schreiben wir der Kürze halber nicht mehr hin):

$$\begin{aligned} \zeta_r \Phi_a &= -\sqrt{\frac{j+1}{2j+1}} \Phi_b \\ \zeta_r \Phi_b &= -\sqrt{\frac{j+1}{2j+1}} \Phi_a + \sqrt{\frac{j}{2j+1}} \Phi_c \\ \zeta_r \Phi_c &= +\sqrt{\frac{j}{2j+1}} \Phi_b. \end{aligned} \quad (6,2)$$

ζ_r bewirkt also eine einfache lineare Substitution unter den drei Funktionen Φ_a , Φ_b und Φ_c in (6,1). Das gleiche gilt auch von dem Operator D (der ja die Φ zu Eigenfunktionen hat) und somit auch von dem Operator $(\zeta_r D - D \zeta_r)$. Wenden wir nun ω nach (4,7) auf (6,1) an, führen die fraglichen Substitutionen der Φ aus und ordnen diese anschließend wieder in ihrer alten Reihenfolge, so drückt sich die Wirkung von ω auf (6,1) als eine lineare Operation bezüglich der R allein aus. (Wir können dies auch dadurch ausdrücken, daß wir die Φ in (6,1) als drei Grundvektoren in einem Vektorraum und die R in (6,1) als die zugehörigen Vektorkomponenten auffassen. Eine lineare Transformation der drei Grundvektoren kann dann durch eine solche der Komponenten ersetzt werden). In dieser Weise führt das Eigenwertproblem $\omega \tilde{\Phi} = \omega' \tilde{\Phi}$ auf ein lineares Differentialgleichungs-System für die R , das (in bequemer Matrixform geschrieben) lautet:

$$\frac{1}{i\sqrt{2j+1}} \begin{pmatrix} -\omega' & -\sqrt{j+1} \left(\frac{d}{dr} + \frac{1+j}{r} \right) & 0 \\ -\sqrt{j+1} \left(\frac{d}{dr} + \frac{1-j}{r} \right) & -\omega' & \sqrt{j} \left(\frac{d}{dr} + \frac{1+(j+1)}{r} \right) \\ 0 & \sqrt{j} \left(\frac{d}{dr} + \frac{1-(j+1)}{r} \right) & -\omega' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} R_a \\ R_b \\ R_c \end{pmatrix} = 0, \quad (6,3)$$

Zu dessen Lösung setzen wir an:

$$(R_a, R_b, R_c) = (a f_{j-1}(kr), b f_j(kr), c f_{j+1}(kr)), \quad (6,4)$$

wobei zur Abkürzung

$$f_j(z) = \sqrt{\frac{\pi}{2z}} \mathfrak{J}_{j+1/2}(z) \quad (6,4')$$

gesetzt und \mathfrak{J} eine Zylinderfunktion ist. Je nachdem, ob diese als Bessel-, erste oder zweite Hankelfunktion gewählt wird, pflegt man nach Sommerfeld ψ_j , $\zeta_j^{(1)}$ oder $\zeta_j^{(2)}$ für f_j zu schreiben. Für die f_j gilt:

$$\left(\frac{d}{dr} + \frac{1+j}{r} \right) f_j(kr) = k f_{j-1}(kr) \quad \text{und} \quad \left(\frac{d}{dr} + \frac{1-j}{r} \right) f_{j-1}(kr) = k f_j(kr). \quad (6,5)$$

Damit reduziert sich (6,3) zu einer vereinfachten Eigenwertgl. für die Konstanten a , b und c in (6,4):

$$\frac{1}{i\sqrt{2j+1}} \cdot \begin{pmatrix} -\omega'/k & -\sqrt{j+1} & 0 \\ \sqrt{j+1} & -\omega'/k & \sqrt{j} \\ 0 & -\sqrt{j} & -\omega'/k \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} = 0 \quad (6,6)$$

Die den drei hiernach sich ergebenden Eigenwerten $\omega' = +k, -k$ und 0 entsprechenden Lösungen wollen wir — wie bei den ebenen Wellen im § 2 — als „rechts-zirkular“, „links-zirkular“ und „longitudinal“ unterscheiden. Daß sich diese Kugelwellen asymptotisch bei großen r in der Tat wie die entsprechend polarisierten Ebenen Wellen verhalten, erkennt man am einfachsten durch Streichen

der $1/r$ proportionalen Glieder in (4,7). Die folgende Tabelle gibt die Konstanten a , b , c der Gl. (6,4) für die drei Fälle an:

Polarisation:	„rechts“	„links“	„long“
$\omega' =$	$+k$	$-k$	0
$a =$	$i \sqrt{\frac{j+1}{2(2j+1)}}$	$-i \sqrt{\frac{j+1}{2(2j+1)}}$	$-i \sqrt{\frac{1}{2j+1}}$
$b =$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0
$c =$	$i \sqrt{\frac{j}{2(2j+1)}}$	$-i \sqrt{\frac{j}{2(2j+1)}}$	$i \sqrt{\frac{j+1}{2j+1}}$

Der Deutlichkeit halber sei die damit sich ergebende Gestalt der Kugelwelle mit bestimmtem Polarisationszustand hier nochmals vollständig angegeben:

$$\mathfrak{F} = a f_{j-1}(kr) \Phi_{j,a}^m + b f_j(kr) \Phi_{j,b}^m + c f_{j+1}(kr) \Phi_{j,c}^m. \quad (6,8)$$

§ 7. Ein- und auslaufende Wellen

Die bisher benutzten Winkel- und Spinfunktionen $\Phi_{j,a}^m$ usw. gehören außer zu bestimmten Eigenwerten j und m des Gesamt-Drehimpulses und seiner z -Komponente zugleich zu bestimmten Werten der Größe D und des Bahndrehimpulses. Diese Größen interessieren aber wenig, da sie keine Konstanten der Bewegung sind. Demgegenüber haben wir bisher noch nichts über die wichtige Frage ausgemacht, unter welchen Bedingungen (6,8) eine auslaufende, einlaufende oder stehende Welle darstellt bzw. wie sich die Kugelwelle \mathfrak{F} in verschiedene Anteile bestimmter Lauf-Orientierung zerlegen läßt. Wir erwarten darüber Auskunft aus dem Verhalten von \mathfrak{F} bei Anwendung des Operators ζ_r , den wir nach der allgemeinen Deutung des Vektor-Operators $\vec{\zeta}$ in § 3 als den Operator der radialen Geschwindigkeitskomponente aufzufassen haben. Wir werden daher im Raum der Φ_a , Φ_b und Φ_c die Eigenfunktionen von ζ_r aufsuchen und mit deren Hilfe Φ_a , Φ_b und Φ_c aus (6,8) eliminieren. Nach (6,2) haben wir somit das folgende Eigenwertproblem zu betrachten, wobei ζ_r' den Eigenwert von ζ_r bedeutet:

$$\begin{vmatrix} -\zeta_r' & -\sqrt{\frac{j+1}{2j+1}} & 0 \\ -\sqrt{\frac{j+1}{2j+1}} & -\zeta_r' & \sqrt{\frac{j}{2j+1}} \\ 0 & \sqrt{\frac{j}{2j+1}} & -\zeta_r' \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \Phi_a \\ \Phi_b \\ \Phi_c \end{vmatrix} = 0. \quad (7,1)$$

Die Eigenwerte ζ_r' ergeben sich, wie zu erwarten, zu $+1$, -1 und 0 ; auf diese Eigenwerte bezügliche Indizes sollen mit $\zeta_r' = +r$, $-r$ und 0_r bezeichnet werden. Die zugehörigen Eigenfunktionen können wir allgemein in der Form ansetzen:

$$\Phi_{+r} = V_{+r,a} \cdot \Phi_a + V_{+r,b} \cdot \Phi_b + V_{+r,c} \cdot \Phi_c, \quad (7,2)$$

und entsprechend Φ_{-r} und Φ_{0r} . Dabei bilden die Koeffizienten $V_{i,r}'$ usw. eine orthogonale Matrix, für die man erhält:

$$V = \begin{pmatrix} -\sqrt{\frac{j+1}{2(2j+1)}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & \sqrt{\frac{j}{2(2j+1)}} \\ \sqrt{\frac{j+1}{2(2j+1)}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\sqrt{\frac{j}{2(2j+1)}} \\ \sqrt{\frac{j}{2j+1}} & 0 & \sqrt{\frac{j+1}{2j+1}} \end{pmatrix}. \quad (7,3)$$

Wegen der Orthogonalität dieser Matrix transformieren sich nun die „Komponenten“ R in (6,1) genau so wie die „Einheitsvektoren“ Φ , d. h. es geht (6,1) bzw. (6,8) über in:

$$\mathfrak{F} = R_{j,+r} \Phi_{j,+r}^m + R_{j,-r} \Phi_{j,-r}^m + R_{j,0r} \Phi_{j,0r}^m, \quad (7,4)$$

wobei die Φ durch die Transformation (7,2) und die R genau so, d. h. durch

$$R_{j,i,r}' = \sum_a V_{i,r,a} R_{j,a} \quad (7,5)$$

erhalten werden. Führt man diese Transformation für die in (6,8) auftretenden Radialfunktionen mit den durch (6,7) gegebenen Koeffizienten durch, so kommt man nach einiger Umrechnung zu dem folgenden Ergebnis:

Polarisation:	„rechts“	„links“	„long“
$\omega' =$	$+k$	$-k$	0
$R_{j,+r} =$	$\frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{ikr} \frac{d}{dr} r \right) f_j(kr)$	$\frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{ikr} \frac{d}{dr} r \right) f_j(kr)$	$i \sqrt{\frac{j(j+1)}{2}} f_j(kr)$
$R_{j,-r} =$	$\frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{ikr} \frac{d}{dr} r \right) f_j(kr)$	$\frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{ikr} \frac{d}{dr} r \right) f_j(kr)$	$-i \sqrt{\frac{j(j+1)}{2}} f_j(kr)$
$R_{j,0r} =$	$i \sqrt{\frac{j(j+1)}{2}} \frac{f_j(kr)}{kr}$	$i \sqrt{\frac{j(j+1)}{2}} \frac{f_j(kr)}{kr}$	$-\frac{i}{k} \frac{d}{dr} f_j(kr)$

Die Radialfunktionen lassen sich danach sämtlich durch die in (6,4') definierte Funktion $f_j(kr)$ — entweder direkt oder durch einfache Differentiationen — ausdrücken. — (Im folgenden sei der Index j der Einfachheit halber wieder fortgelassen.)

Die Funktionen R_{+r} bzw. R_{-r} gehören zum auslaufenden bzw. einlaufenden Teil der Kugelwelle (7,4); R_{0r} ist ein „nicht laufender“ Anteil, der asymptotisch wie $1/r^2$ abfällt, also nur in unmittelbarer Nähe des Koordinatenursprungs eine Rolle spielt; für die Wechselwirkung mit geladener, in der Umgebung des Koordinatenursprungs befindlicher Materie kann das zu $\zeta_r' = 0$ gehörige Glied aber durchaus wesentlich sein. — Bestimmend für die Laufrichtung: auswärts, einwärts oder „nicht-laufend“ sind nicht die Radialfunktionen, sondern allein die Winkel- und Spinfunktionen Φ in (7,4). Für die Laufrichtung ist es daher zunächst auch gleichgültig, ob f_j nach (6,4') durch die Besselsche oder eine andere Zylinderfunktion ausgedrückt wird. — Eine andere Frage ist es freilich, ob bzw. unter welchen Bedingungen eine Kugelwelle allein einen auslaufenden Teil besitzt, d. h. ihr einlaufender Teil asymptotisch verschwindet. Dies wird, wie man aus der zweiten

Zeile der Tabelle (7,6) (unter Beachtung des asymptotischen Verhaltens der verschiedenen Zylinderfunktionen) erkennt, im rechtszirkularen Fall durch die Verwendung einer Hankelfunktion $H^{(1)}$ und im linkszirkularen Fall durch $H^{(2)}$ erreicht.

Es ist nicht ohne Interesse, zu untersuchen, wie sich das Eigenwertproblem $\omega \mathfrak{F} = \omega' \mathfrak{F}$ analog zu (6,3) für die neuen Radialfunktionen (7,6) ausdrückt. Man erhält die (6,3) entsprechende Differential-Matrix-Gleichung, in dem man die Matrix in (6,3) — nennen wir sie S — gemäß $V S V^{-1}$ mit V nach (7,3) transformiert. Das Differentialgleichungs-System, das man so erhält, lautet explizit:

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{i} \left\{ -\frac{1}{r} \frac{d}{dr} r R_{+r} + \frac{\sqrt{j(j+1)/2}}{r} R_{0r} = \omega' R_{+r} \right. \\ \left. \frac{1}{i} \left\{ -\frac{1}{r} \frac{d}{dr} r R_{-r} + \frac{\sqrt{j(j+1)/2}}{r} R_{0r} = \omega' R_{-r} \right. \right. \\ \left. \left. \text{und } \frac{i\sqrt{j(j+1)/2}}{r} \{R_{+r} + R_{-r}\} = \omega' R_{0r} \right\} \right\} \quad (7,7) \end{aligned}$$

Im Fall der beiden transversalen Polarisationszustände folgt ferner aus (7,7) für die Summe

$$R_S = R_{+r} + R_{-r} \quad (7,8)$$

der zum ein- und auslaufenden Teil gehörenden Radialfunktion die bekannte Differentialgleichung zweiter Ordnung:

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} - \frac{j(j+1)}{r^2} - k^2 \right\} R_S = 0, \quad (7,9)$$

die bekanntlich $f_j(kr)$ nach (6,4') zur Lösung hat. Die symmetrische Radialfunktion R_S ist somit die entscheidende, aus der sich alle anderen ableiten.

§ 8. Entwicklung einer ebenen Welle nach Kugelwellen

Wir betrachten eine ebene Welle der Form

$$\mathfrak{F} = A e^{ikz}. \quad (8,1)$$

Dabei soll der Faktor A konstant sein und nur vom Spinindex abhängen, und zwar wollen wir die drei Fälle:

$$A = (1, 0, 0), A = (0, 1, 0) \text{ und } A = (0, 0, 1) \quad (8,2)$$

untersuchen, wobei sich die Komponenten auf die Eigenwerte $+1, -1$ und 0 von ζ_z beziehen. Wir haben es also mit einer rechtszirkularen, in Richtung $+z$ laufenden, mit einer linkszirkularen in Richtung $-z$ laufenden und mit einer longitudinalen Welle zu tun.

Die ebenen Wellen (8,1) sollen nun nach Kugelwellen zerlegt werden. Dazu gehen wir aus von der bekannten analogen Zerlegung einer skalaren ebenen Welle, die bei Verwendung normierter Legendrescher Kugelfunktionen und der in (6,4') definierten Funktionen lautet:

$$e^{ikz} = \sum_{l=0}^{\infty} i^l \sqrt{2l+1} \psi_l(kr) \bar{P}_l(\cos \vartheta). \quad (8,3)$$

Benutzt man dies und macht Gebrauch von der Orthogonalität und Normierung der durch (5,2) zusammen mit (5,7) gegebenen Spin- und Winkelfunktionen, so

erhält man für die Zerlegung der vektoriellen ebenen Wellen (8,1):

$$A e^{ikz} = \sum_{j=1}^{\infty} \ddot{v} \sqrt{2j+1} \{ \psi_{j-1}(kr) a \Phi_{ja}^m + \psi_j(kr) b \Phi_{jb}^m + \psi_{j+1}(kr) c \Phi_{jc}^m \}, \quad (8,4)$$

wobei je nachdem der erste, zweite oder dritte Fall (8,2) vorliegt, resp. $m = +1$, -1 oder 0 und für die Konstanten a, b, c die erste, zweite oder dritte Spalte (6,7) einzusetzen ist. Es treten also genau die Kugelwellen der Gestalt (6,8) auf, wobei speziell Besselfunktionen in (6,4') zu verwenden sind. Man kann in (8,4) von der Gestalt (6,8) auch ohne weiteres zu der Gestalt (7,4) der Kugelwellen übergehen.

Der Vergleich von (8,4) mit (8,3) läßt die enge Analogie der Rolle, die die spin- und winkelabhängigen Funktionen Φ in unserem Fall eines vektoriellen Feldes, zu der, die die Kugelfunktionen (allgemeiner: Kugelflächenfunktionen) in dem einer skalaren Feldtheorie spielen, besonders deutlich hervortreten. Man kann die Φ geradezu als „vektorielle Kugelfunktionen“ bezeichnen, von denen es zu gegebenen Drehimpulszahlen j und m jeweils drei linear unabhängige gibt. In ähnlicher Weise kann man im Fall eines spinoriellen Feldes „spinorielle Kugelfunktionen“ einführen, von denen zu gegebenen Drehimpulszahlen jeweils zwei linear unabhängige existieren⁷⁾.

§ 9. Die Vertauschungsrelationen und die Polarisationsvariable

Die üblichen Vertauschungsrelationen der elektromagnetischen Feldstärken lassen sich in unserer Schreibweise in der Form angeben (wobei die eckige Klammer den Kommutator bedeutet):

$$[\mathfrak{F}_i^*(\mathbf{r}), \mathfrak{F}_k(\mathbf{r}')] = -8\pi\omega_{ik}\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \quad (9,1a)$$

$$\text{sowie} \quad [\mathfrak{F}_i(\mathbf{r}), \mathfrak{F}_k(\mathbf{r}')] = [\mathfrak{F}_i^*(\mathbf{r}), \mathfrak{F}_k^*(\mathbf{r}')] = 0. \quad (9,1b)$$

(Die Bedeutung von ω_{ik} wird sogleich erklärt.) Dies gilt sowohl für den Fall, daß durch i, k gewöhnliche kartesische Vektorkomponenten bezeichnet sind, wie auch für die vorwiegend von uns benutzte Darstellung, bei der die Eigenwerte ζ_z zur Markierung der Feldkomponenten benutzt werden. Die Bedeutung von ω_{ik} in (9,1a) ist gegeben durch:

$$\omega_{ik} = \left(\vec{\zeta}_{ik}, \frac{1}{i} \nabla \right). \quad (9,2)$$

Z. B. bei Benutzung kartesischer Feldkomponenten gilt demnach gemäß (1,4):

$$\omega_{ik} = -\omega_{ki} = -\partial/\partial x_i \quad (i, k, l \text{ zyklisch}), \quad (9,2')$$

und damit ist (9,1) in der Tat mit den üblichen Vertauschungsrelationen der elektrischen und magnetischen Feldstärkekomponenten identisch.

Obgleich den V. R. der Feldstärken untereinander die allgemeinste Bedeutung zukommt, ist es für das Folgende bequemer, die V. R. der Feldstärken mit dem komplexen Potential \mathfrak{C} zu betrachten, aus dem sich im Spezialfall des reinen Strahlungsfeldes gemäß

$$\mathfrak{F} = \omega \mathfrak{C} = \text{rot } \mathfrak{C} \quad (9,3)$$

⁷⁾ Damit hängt die Erhöhung der Komponentenzahl der Diracschen Wellenfunktion von zwei auf vier zusammen; in ähnlicher Weise werden wir durch Einführung der „Polarisationsvariablen“ zu einer Erhöhung der Anzahl der Feldkomponenten von drei auf neun gelangen. — Bei einer späteren Gelegenheit soll die Rolle, die die Operation der Spiegelung dabei spielt, untersucht werden.

(vgl. I) ableiten läßt. Es gelten die V. R.:

$$[\mathfrak{F}_i^*(\mathbf{r}), \mathfrak{E}_k(\mathbf{r})] = -8\pi \delta_{ik} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (9,4a)$$

und

$$[\mathfrak{F}_i(\mathbf{r}), \mathfrak{E}_k(\mathbf{r}')] = [\mathfrak{F}_i^*(\mathbf{r}), \mathfrak{E}_k^*(\mathbf{r}')] = 0. \quad (9,4b)$$

Die bereits in (3,4) betrachtete Größe

$$\frac{1}{8\pi} (\mathfrak{F}^*(\mathbf{r}), \mathfrak{E}(\mathbf{r})) \quad (9,5)$$

(genau genommen: der hermitesche Anteil dieser Größe; vgl. die Bemerkung im Anschluß an (3,4)) kann im Fall eines rein rechtszirkular polarisierten Feldes im Einklang mit § 9,4a) als räumliche Photonendichte gedeutet werden. Die entsprechende Deutung von (9,5) als „minus Photonendichte“ im Fall des linkszirkularen Feldes ist aber nach (9,4a) nur bis auf eine additive Konstante in Gestalt der δ -Funktion möglich. Um dies zu verdeutlichen, wollen wir durch Überstreichen die Integration über ein kleines Volumengebiet bezeichnen. Es ist dann im rechtszirkularen Fall:

$$\frac{1}{8\pi} \overline{(\mathfrak{F}^*, \mathfrak{E})} = N \quad (9,6a)$$

die Anzahl der Photonen in dem betrachteten Volumen. Im linkszirkularen Fall dagegen hat man im Einklang mit (9,4a) zu setzen:

$$\frac{1}{8\pi} \overline{(\mathfrak{F}^*, \mathfrak{E})} = -N + 1. \quad (9,6b)$$

Der niedrigste Eigenwert von (9,6b) ist also eins, und dies führt, wenn man nach (3,6a) die Energiedichte berechnet, zum Auftreten der unendlichen Nullpunktsenergie. — (Statt an dem über ein kleines Raumgebiet integrierten Ausdruck (9,5) hätten wir auch dessen Fourierkomponenten betrachten können.)

Wir bemerken nun zunächst, daß beim Übergang von den klassischen zu den quantenmechanischen Poissonklammern ein Vorzeichen willkürlich bleibt, je nachdem, ob man „ i mal Kommutator“ oder „ $-i$ mal Kommutator“ als Poissonkl. definiert. Das einmal gewählte Vorzeichen muß natürlich durchgehend beibehalten werden. Es besteht aber auch noch die Möglichkeit, an Stelle dieses Vorzeichens eine q -Zahl zu benutzen, die Eigenwerte $+1$ und -1 hat. Als diese q -Zahl wollen wir nun die bereits in § 3 betrachtete Polarisationsvariable \mathbf{P} verwenden. Wir setzen also statt (9,1a):

$$[\mathfrak{F}_i^*(\mathbf{r}), \mathfrak{F}_k(\mathbf{r}')] = -8\pi \mathbf{P} \omega_{ik} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (9,7)$$

und statt (9,4a):

$$[\mathfrak{F}_i(\mathbf{r}), \mathfrak{E}_k(\mathbf{r}')] = -8\pi \mathbf{P} \delta_{ik} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (9,8)$$

Ferner z. B. für den Kommutator einer Feldstärke-Komponente mit der Hamiltonfunktion $H = (1/8\pi) \int \mathfrak{F}^* \mathfrak{F} d\tau = (1/8\pi) \int \mathfrak{F} \mathfrak{F}^* d\tau$:

$$[\mathfrak{F}_i, H] = i \mathbf{P} \frac{\partial \mathfrak{F}_i}{\partial t}. \quad (9,9)$$

Daß \mathbf{P} außer den Eigenwerten $+1$ und -1 auch noch den Eigenwert 0 (für den longitudinalen Polarisationszustand) hat, braucht nicht zu stören, da dieser Eigenwert immer als Faktor eines ohnehin verschwindenden Ausdrucks auftritt. (Eine genauere Untersuchung dieses Punktes erfordert natürlich eine Diskussion der Wechselwirkung des Feldes mit Ladungen.) Es kann daher auch in (9,7),

(9,8) und (9,9) \mathbf{P} statt auf die rechte Seite ebensogut auf die linke Seite als Faktor der einen oder anderen Feldgröße geschrieben werden, womit wir z. B. statt (9,9) erhalten:

$$[\mathbf{P} \mathfrak{F}_i, H] = i \frac{\partial \mathfrak{F}_i}{\partial t}. \quad (9,9')$$

\mathbf{P} soll ein Operator sein, der in ähnlicher Weise auf die Feldstärken wirkt, wie etwa $\vec{\zeta}$. Für eine den Operator \mathbf{P} mit umfassende Matrix-Darstellung genügen jedoch die gewöhnlichen drei Vektorkomponenten der Feldgrößen nicht; vielmehr ist dazu eine weitere Zerlegung des Feldes in drei Anteile erforderlich, was auf die Unterscheidung der Feldgrößen durch einen weiteren, drei Werte durchlaufenden Index und damit auf eine Erhöhung der Anzahl der Feldkomponenten von drei auf neun hinausläuft. Ein solches Vorgehen stellte sich ganz automatisch ein bei der Bestimmung der zu bestimmten Polarisationszuständen gehörigen Kugelwellen (§§ 5, 6 und 7).

Mit Benutzung von \mathbf{P} können wir nun statt (9,6a, b) den Ausdruck:

$$\frac{1}{8\pi} (\mathfrak{F}^*, \mathbf{P} \mathfrak{F}) = N \quad (9,10)$$

unabhängig vom Polarisationszustand als die Anzahl von Photonen in dem betrachteten Raumgebiet bzw.

$$\frac{1}{8\pi} (\mathfrak{F}^*(\mathbf{r}), \mathbf{P} \mathfrak{F}(\mathbf{r})) = \varrho(\mathbf{r}) \quad (9,10')$$

als räumliche Photonendichte auffassen. Eine unendliche Nullpunktsenergie tritt damit nicht mehr auf. — Die durch (3,1a bis e) gegebenen Definitionen für dynamische Variable des einzelnen Photons sind jetzt, wie bereits in § 3 angedeutet wurde, durch einen Faktor \mathbf{P} zu ergänzen, und insbesondere ist $i \mathbf{P} \partial/\partial t$ als Energie-Operator des Photons zu verstehen.

Gegen die vorgeschlagene Abänderung der Feldquantisierung könnten insofern Bedenken geltend gemacht werden, als insbesondere durch (9,9) bzw. (9,9') die bisher als ganz allgemeingültig angesehene quantenmechanische Feld- bzw. Bewegungsgleichung in einer Weise abgeändert wird, die speziell auf Eigenschaften des elektromagnetischen Feldes Bezug nimmt. Wir sind jedoch der Meinung, daß auch in den anderen Feldtheorien Größen existieren, die der Polarisationsvariablen im Fall des elektromagnetischen Feldes entsprechen. Im Fall des Diracschen Elektron-Positron-Feldes ist dies die „Ladungs-Variable“. Betrachtet man Maxwell'sches und Dirac'sches Feld gemeinsam, so hat man das Produkt von Polarisations- und Ladungs-Variabler in die Vertauschungsrelationen einzuführen. Durch die Einführung der Ladungsvariablen im Fall des Dirac-Feldes wird erreicht, daß keine unendliche Ladung (bzw. negativ-unendliche Nullpunktsenergie) auftritt.

Wir hoffen, daß die vorgeschlagene Änderung der Feldquantisierung aller Kritik standhalten und zur Überwindung eines Teils der Schwierigkeiten in der Quanten-Feldtheorie beitragen wird.

Hechingen-Hohenzollern, Kaiser-Willhelm-Institut für Physik.

(Bei der Redaktion eingegangen am 9. Juli 1949.)

Der Energie-Impulstensor in der von Laue-Londonschen Elektrodynamik des Supraleiters

Von Gerhard U. Schubert

Max v. Laue zum 70. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht

Die Erhaltungssätze für Impuls und Energie der v. Laueschen Elektrodynamik des ruhenden Supraleiters lassen sich in eine Beziehung zwischen Lorentz invarianten Größen zusammenfassen. Es wird ein Ansatz für die Kraftdichte im Supraleiter gemacht, der eine Herleitung aus einem Energie-Impulstensor gestattet.

1. Einleitung

Vor einiger Zeit haben Kikoin und Gubar¹⁾ bei Supraleitern einen gyromagnetischen Effekt gefunden. Eine unter den Sprungpunkt abgekühlte Kugel aus reinstem Blei hing an einem Torsionsfaden in einem zum Faden parallelen homogenen Magnetfeld. Beim Umschalten des Feldes erhielt die Kugel einen Drehimpuls. Zu seiner Berechnung setzten Kikoin und Gubar in der Formel für den Einstein-de Haas-Effekt die Permeabilität $\mu = 0$, wobei sie sich auf den vollständigen Diamagnetismus des Supraleiters beriefen. Ein solches Verfahren entspricht aber bekanntlich grundsätzlich selbst bei einfach zusammenhängenden Körpern nicht dem wahren Sachverhalt. Gegen die Theorie von Kikoin und Gubar ist ferner einzuwenden, daß der Einstein-de Haas-Effekt auf den magnetomechanischen Eigenschaften der atomaren magnetischen Dipole beruht, während der gyromagnetische Effekt bei Supraleitern durch die makroskopischen Abschirmströme verursacht wird. Meissner²⁾ hat daher eine Berechnung des Effektes nach der v. Laueschen Theorie durchgeführt und dabei einmal auf Vorzeichen unsicherheiten bei Kikoin und Gubar hingewiesen und zum anderen eine Formel abgeleitet, die für Kugeln beliebigen Durchmessers gilt. Dabei hat Meissner angenommen, daß der von v. Laue eingeführte Suprastromimpuls³⁾ ebenso wirkt, wie der dem Poyntingschen Vektor entsprechende elektromagnetische Impuls. Bekanntlich erhält man in der gewöhnlichen Elektrodynamik die Kraftdichte (Lorentz-Kraft) nur dann richtig, wenn man die zeitliche Änderung des elektromagnetischen Impulses von der (räumlichen) Divergenz des Maxwell'schen Spannungstensors abzieht. Weil die Lorentz-Kraftdichte der

¹⁾ I. K. Kikoin u. S. W. Gubar, J. Physics U.S.S.R. **3**, 333 (1940).

²⁾ W. Meissner, Vortrag auf der internationalen Physikertagung in Zürich am 6. Juli 1948 u. Ber. Bayer. Akad. Wiss. 1948, S. 321.

³⁾ M. v. Laue, Ann. Physik (5) **42**, 65 (1942) oder Theorie der Supraleitung, Berlin u. Göttingen 1947, S. 82.

räumliche Anteil eines Vierervektors ist, der sich aus einem relativistisch-invarianten Energie-Impulstensor ableiten läßt, erhebt sich die Frage, ob auch zur Kraftdichte im Supraleiter ein Energie-Impulstensor existiert. Daß dies zutreffend ist, soll im folgenden gezeigt werden.

2. Die v. Laueschen Gleichungen für den ruhenden Supraleiter

Ich verwende das sog. rationelle (technische) Maßsystem, weil es für die Lorentz-invariante Schreibweise der Elektrodynamik besonders gut geeignet ist, wie Sommerfeld besonders betont hat. Die relative Dielektrizitätskonstante und die relative Permeabilität des Supraleiters seien gleich 1 gesetzt. Die Größen \mathfrak{E} , \mathfrak{D} , \mathfrak{B} und \mathfrak{H} haben die übliche Bedeutung. Die Dielektrizitätskonstante und die Permeabilität des Vakuums sind

$$\epsilon_0 = \frac{10^{-9}}{36\pi} \left[\frac{\text{sec}}{\Omega \text{ m}} \right] \quad \mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \left[\frac{\Omega \text{ sec}}{\text{m}} \right].$$

Zwischen ihnen und der Lichtgeschwindigkeit besteht die Beziehung

$$\epsilon_0 \mu_0 = \frac{1}{c^2}.$$

Die Ohmsche Stromdichte sei \mathfrak{J}^0 , die Suprastromdichte \mathfrak{J}^l , ϱ^0 und ϱ^l seien die entsprechenden Ladungsdichten. Die v. Laueschen Gleichungen lauten:

$$\text{rot } \mathfrak{H} = \mathfrak{J}^0 + \mathfrak{J}^l + \frac{\partial \mathfrak{D}}{\partial t} \quad (1) \quad \text{rot } \mathfrak{E} = -\frac{\partial \mathfrak{B}}{\partial t} \quad (2)$$

$$\text{div } \mathfrak{D} = \varrho^0 + \varrho^l \quad (3) \quad \text{div } \mathfrak{B} = 0 \quad (4)$$

$$\mathfrak{D} = \epsilon_0 \mathfrak{E} \quad (5) \quad \mathfrak{B} = \mu_0 \mathfrak{H} \quad (6)$$

$$\frac{\partial \varrho^0}{\partial t} + \text{div } \mathfrak{J}^0 = 0 \quad (7) \quad \frac{\partial \varrho^l}{\partial t} + \text{div } \mathfrak{J}^l = 0 \quad (8)$$

$$\mathfrak{J}^0 = \sigma \mathfrak{E} \quad (\text{Ohmsches Gesetz}) \quad (9)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\lambda \mathfrak{J}^l) = \mathfrak{E} \quad (\text{Londonsche Beziehungen}) \quad (10)$$

$$\text{rot } (\lambda \mathfrak{J}^l) = -\mathfrak{B} \quad (11)$$

Dabei ist σ die elektrische Leitfähigkeit, über deren Verlauf unterhalb des Sprungpunktes noch wenig bekannt ist, und $\sqrt{\lambda/\mu_0}$ die Eindringtiefe, die eine Temperaturfunktion ist, also räumlich und zeitlich veränderlich sein kann.

Aus den Grundgleichungen hat v. Laue die Erhaltungssätze für Impuls und Energie abgeleitet:

a) Impulssatz

$$\text{Div} (\sigma_M - \sigma_L) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial}{\partial t} [\mathfrak{E}, \mathfrak{H}] - \frac{\partial}{\partial t} (\lambda \varrho^l \mathfrak{J}^l) = \varrho^0 \mathfrak{E} + [\mathfrak{J}^0, \mathfrak{B}] - \frac{1}{2} \mathfrak{J}^l \text{ Grad } \lambda \quad (12)$$

σ_M ist der Tensor der Maxwellschen Spannungen:

$$(\sigma_M)_{xx} = H_x B_x + D_x E_x - \frac{1}{2} (\mathfrak{H}, \mathfrak{B}) - \frac{1}{2} (\mathfrak{D}, \mathfrak{E})$$

$$(\sigma_M)_{xy} = H_y B_x + D_y E_x \quad \text{usw.}$$

⁴⁾ A. Sommerfeld, Vorlesungen über theoretische Physik, Bd. 3, Elektrodynamik. Wiesbaden 1948.

σ_L ist der Tensor der Londonschen Spannungen:

$$\begin{aligned}(\sigma_L)_{xx} &= \lambda \mathfrak{I}_x^2 - \frac{1}{2} \lambda \mathfrak{I}^2 \\ (\sigma_L)_{xy} &= \lambda \mathfrak{I}_x \mathfrak{I}_y \quad \text{usw.}\end{aligned}$$

Der eingangs erwähnte Suprastromimpuls ist $\lambda \varrho^l \mathfrak{I}^l$. Wegen des Gliedes $\frac{1}{2} \mathfrak{I}^2$ grad λ siehe eine weitere Arbeit von v. Laue⁵⁾.

b) Energiesatz:

$$\operatorname{div} [\mathfrak{E}, \mathfrak{H}] + \frac{\partial}{\partial t} \frac{1}{2} \{ (\mathfrak{E}, \mathfrak{D}) + (\mathfrak{B}, \mathfrak{H}) + \lambda \mathfrak{I}^2 \} = - (\mathfrak{I}^0, \mathfrak{E}) - \frac{1}{2} \mathfrak{I}^2 \frac{\partial \lambda}{\partial t}. \quad (13)$$

Zur Energiedichte des elektromagnetischen Feldes tritt eine Energie des Suprastromes $\frac{1}{2} \lambda \mathfrak{I}^2$. Bei Temperaturänderungen spielt neben der Jouleschen Wärme das Glied $\frac{1}{2} \mathfrak{I}^2 \frac{\partial \lambda}{\partial t}$ eine Rolle. Dies bedarf jedoch noch weiterer vor allem experimenteller Untersuchungen.

3. Die relativistische Formulierung der v. Laueschen Gleichungen

v. Laue hat seinerzeit eine Lorentz-invariante Schreibweise der Gleichungen (1) bis (11) angegeben. Um die Formeln in den rationellen Einheiten wiederzugeben, halte ich mich an die Sommerfeldsche (l. c.) Bezeichnungsweise.

$$f = \begin{pmatrix} 0 & H_z & -H_y & -ic D_x \\ -H_z & 0 & H_x & -ic D_y \\ H_y & -H_x & 0 & -ic D_z \\ ic D_x & ic D_y & ic D_z & 0 \end{pmatrix} = (\mathfrak{H}, -ic \mathfrak{D}) \quad (14)$$

ist der Sechservektor (antisymmetrische Tensor) der Erregung.

$$F = \begin{pmatrix} 0 & c B_z & -c B_y & -i E_x \\ -c B_z & 0 & c B_x & -i E_y \\ c B_y & -c B_x & 0 & -i E_z \\ i E_x & i E_y & i E_z & 0 \end{pmatrix} = (c \mathfrak{B}, -i \mathfrak{E}) \quad (15)$$

ist der Sechservektor des Feldes.

Durch die Vorschrift $F_{kl}^* = F_{mn}$ (k, l, m, n gerade Permutation der Indizes 1, 2, 3, 4) wird der zu F duale Sechservektor definiert.

Zwischen den Sechservektoren f und F besteht die einfache Beziehung

$$f = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} F \quad (16)$$

$\sqrt{\epsilon_0/\mu_0} \approx 377 \Omega$ wird Wellenwiderstand des Vakuums genannt.

Wenn v die Geschwindigkeit des Supraleiters relativ zu dem betrachteten Koordinatensystem ist, dann ist die Vierergeschwindigkeit gegeben durch

$$Y = \left(\frac{v}{\sqrt{1-\beta^2}}, \frac{ic}{\sqrt{1-\beta^2}} \right) \quad \left(\beta = \frac{|v|}{c} \right). \quad (17)$$

Die Viererströme sind:

$$I^{0,l} = (\mathfrak{I}^{0,l} + v \varrho^{0,l}, ic \varrho^{0,l}). \quad (18a, b)$$

⁵⁾ M. v. Laue, Ann. Physik 43, 223 (1943).

Daneben müssen noch die Viererleitungen betrachtet werden, deren 4. Komponente im Ruhssystem verschwindet *):

$$A^{0,l} = I^{0,l} + \frac{1}{c^2} Y(Y, I^{0,l}). \quad (19a, b)$$

Ohne den Begriff der Viererleitung können das Ohmsche Gesetz und die Londonschen Gleichungen nicht Lorentz-invariant geschrieben werden. Die v. Laueschen Gleichungen (1) bis (11) heißen jetzt:

$$\text{Div } f = I^0 + I^l \quad (20) \quad \text{Div } F^* = 0 \quad (21)$$

$$\text{Div } I^0 = 0 \quad (22) \quad \text{Div } I^l = 0 \quad (23)$$

$$A^0 = \frac{\sigma}{c} (Y, F) \quad (24) \quad \text{Rot } (\lambda A^l) = -F. \quad (25)$$

4. Energie-Impulstensor

Es soll gezeigt werden, daß sich Impuls- und Energiegleichung in eine Beziehung zwischen Lorentz-invarianten Größen zusammenfassen lassen. Multipliziert man den Energiesatz (13) mit $\frac{-i}{c}$ durch, dann bildet die rechte Seite der so entstehenden Gleichung den zeitlichen, die rechte Seite des Impulssatzes (12) den räumlichen Anteil eines Vierervektors, welcher der Lorentz-Kraftdichte in der gewöhnlichen Elektrodynamik ($\epsilon_{\text{rel}} = \mu_{\text{rel}} = 1!$) entspricht.

$$K = \frac{1}{c} (I^0, F) - \frac{1}{2} (A^l, I^l) \text{ Grad } \lambda. \quad (26)$$

Das erste Glied ist die Lorentz-Kraft für den Ohmschen Strommechanismus. Dabei ist aber das elektromagnetische Feld nicht dasselbe wie im normalleitenden Zustand, da es durch die Gl. (25) mit dem Suprastrommechanismus gekoppelt ist. Dieser Ansatz für die Kraftdichte ist gerade derjenige, den man zur Theorie des gyromagnetischen Effektes braucht. $\frac{1}{2} (A^l, I^l) \text{ Grad } \lambda$ ist nur bei Vorgängen mit Temperaturänderung von Null verschieden. Eine experimentelle Bestätigung für die Notwendigkeit dieses Gliedes liegt noch nicht vor.

Die Gl. (20) und (25) gestatten nun folgende Umformung der Gl. (26):

$$\begin{aligned} K &= \frac{1}{c} (I^0, F) - \frac{1}{2} (A^l, I^l) \text{ Grad } \lambda = \frac{1}{c} (\text{Div } f, F) - \frac{1}{c} (I^l F) - \frac{1}{2} (A^l, I^l) \text{ Grad } \lambda \\ &= \frac{1}{c} (\text{Div } f, F) + (I^l, \text{Rot } (\lambda A^l)) - \frac{1}{2} (A^l, I^l) \text{ Grad } \lambda. \end{aligned} \quad (27)$$

*) Zur Bezeichnungsweise: Tensoren werden mit lateinischen Buchstaben geschrieben, z. B. f , Vektoren mit großen griechischen Buchstaben z. B. I^0 .

$$\text{Produkte: } (A, I) = \sum_n A_n I_n$$

$$(I, f)_m = \sum_n I_n f_{mn}$$

$$(f, F) = \frac{1}{2} \sum_{m,n} f_{mn} F_{mn}$$

$$\text{Differentialoperationen: } (\text{Grad } \lambda)_m = \frac{\partial \lambda}{\partial x_m}, \quad \text{Div } I = \sum_n \frac{\partial I_n}{\partial x_n}, \quad (\text{Rot } I)_{mn} = \frac{\partial I_n}{\partial x_m} - \frac{\partial I_m}{\partial x_n}$$

$$(\text{Div } f)_m = \sum_n \frac{\partial f_{mn}}{\partial x_n}.$$

Bekanntlich (vgl. Sommerfeld l. c.) kann man unter Verwendung von (21)

$$\frac{1}{c} (\text{Div } f, F) = \text{Div } T^M \quad (28)$$

schreiben, wobei T^M die Komponenten

$$T_{pq}^M = -\frac{1}{c} \sum_r F_{pr} f_{qr} + \delta_{pq} \frac{1}{4c} \sum_{r,s} f_{rs} F_{rs} \quad (29)$$

besitzt⁷⁾. T^M ist der Energie-Impulstensor der gewöhnlichen Elektrodynamik; dem wir in leicht verständlicher Symbolik die Gestalt

$$T^M = \left(\begin{array}{c|c} \sigma_M & -\frac{i}{c} [\mathfrak{E} \mathfrak{H}] \\ \hline -\frac{i}{c} [\mathfrak{E} \mathfrak{H}] & \frac{1}{2} (\mathfrak{E} \mathfrak{D}) + \frac{1}{2} (\mathfrak{B} \mathfrak{H}) \end{array} \right) \quad (30)$$

geben können. σ_M ist der in Abschnitt 2 aufgetretene Maxwell-Tensor. Der Tensor T^M ist symmetrisch.

Das zweite und dritte Glied der Gl. (27) lassen sich ebenfalls als Divergenz eines Tensors darstellen:

$$(\Gamma^l, \text{Rot } (\lambda A^l)) - \frac{1}{2} (A^l, \Gamma^l) \text{ Grad } \lambda = \text{Div } T^L \quad (31)$$

$$T_{pq}^L = \delta_{pq} \frac{1}{2} \lambda \sum_r A_r^l \Gamma_r^l - \lambda A_p^l \Gamma_q^l. \quad (32)$$

Um die Richtigkeit dieser beiden Gleichungen zu beweisen, hat man lediglich die Komponenten beider Seiten von (31) auszurechnen und zu vergleichen. Unter Beachtung von (19b) und (23) führt man alle Differentiationen und Summationen aus. Die Rechnung ist ohne Problematik und braucht deshalb nicht wiedergegeben zu werden.

Im Ruhssystem hat T^L die Form:

$$T^L = \left(\begin{array}{c|c} -\sigma_L & -\frac{ic}{\lambda} \frac{\partial}{\partial t} \mathfrak{H}^l \\ \hline 0 & \frac{1}{2} \lambda \mathfrak{H}^l \end{array} \right). \quad (33)$$

σ_L ist der (symmetrische) Londontensor (Abschnitt 2).

T_{m4}^L $m = 1, 2, 3$ sind die Komponenten des v. Laueschen Suprastromimpulses,

T_{44}^L ist die Londonsche Suprastromenergiedichte. Bemerkenswert ist das Ausfallen der Größen T_{4m}^L ($m = 1, 2, 3$), die den Vektor (im Ortskoordinatenraum) der Energieströmung darstellen sollten. Dies hängt mit der Tatsache zusammen, daß es im Supraleiter stationäre Ströme gibt (Abschirmströme, Dauerströme), die keiner Energiezufuhr bedürfen. Bekanntlich kommt es beim Poynting-schen Vektor auf die Divergenz an (Energiesatz) bzw. auf seine zeitliche Änderung (Impulssatz).

Der Energie-Impulstensor der v. Laueschen Elektrodynamik besitzt also folgende Komponenten:

$$T_{pq} = T_{pq}^M + T_{pq}^L = -\frac{1}{c} \sum_r F_{pr} f_{qr} - \lambda A_p^l \Gamma_q^l + \delta_{pq} \left(\frac{1}{4c} \sum_{r,s} f_{rs} F_{rs} + \frac{1}{2} \lambda \sum_r A_r^l \Gamma_r^l \right). \quad (34)$$

⁷⁾ $\frac{1}{2c} (f, F) = \frac{1}{4c} \sum_{r,s} f_{rs} F_{rs} = \frac{1}{2} (\mathfrak{H}, \mathfrak{B}) - \frac{1}{2} (\mathfrak{E} \mathfrak{D})$ (Langrange-Dichte).

Im Ruhssystem hat er die Gestalt:

$$T = \left(\begin{array}{c|c} \sigma_M - \sigma_L & \frac{i}{c} - [\mathfrak{E}, \mathfrak{H}] - i c \lambda \varrho^i \mathfrak{J}^i \\ \hline -\frac{i}{c} [\mathfrak{E}, \mathfrak{H}] & \frac{1}{2} \{ (\mathfrak{E} \mathfrak{D}) + (\mathfrak{B} \mathfrak{H}) + \lambda \mathfrak{J}^2 \} \end{array} \right). \quad (35)$$

Der Tensor T ist unsymmetrisch, führt also im allgemeinsten Fall zu Drehmomenten. Daß solche auftreten können, zeigt das Experiment von Kikoin und Gubar.

In der allgemeinen Feldmechanik leitet man Feldgleichungen aus Lagrange-Funktionen ab⁸⁾. Dabei gilt auch für den Drehimpuls ein Erhaltungssatz, was symmetrische Energie-Impulstensoren liefert. Die Elektrodynamik des Supraleiters enthält aber den energiedissipierenden Ohmschen Strom. Deshalb gibt es zu den v. Laueschen Gleichungen keine Lagrange-Funktion.

Der Ohmsche Strom verschwindet im stationären Zustand. Dann ist aber $\partial/\partial t = 0$ und der Suprastromimpuls ist im Ruhssystem konstant; der räumliche Teil $\sigma_M - \sigma_L$ ist symmetrisch. Im bewegten System können auch hier schon Unsymmetrien auftreten, weil Geschwindigkeit und Impuls (v und $\lambda \varrho^i \mathfrak{J}^i$) nicht dieselbe Richtung zu haben brauchen, eine Erscheinung, die auch die unrelativistische v. Lauesche Theorie des anisotropen Supraleiters kennt⁹⁾.

Im instationären Zustand ist der Energiestrom zwar ebenso wie im Normalleiter durch den Poyntingschen Vektor gegeben, aber dieser unterscheidet sich von dem Wert, der er im Normalleiter hätte, weil \mathfrak{E} und \mathfrak{H} mit dem Suprastrommechanismus gekoppelt sind. Wie sich diese Verknüpfung der Strommechanismen mittels des elektromagnetischen Feldes auswirkt, habe ich an anderer Stelle an einem Beispiel ausgeführt¹⁰⁾.

Herrn Prof. Meissner danke ich herzlich für die wohlwollende Unterstützung, die er mir zuteil werden ließ. Dem bayerischen Staatsministerium für Unterricht und Kultus möchte ich den verbindlichsten Dank dafür aussprechen, daß es durch Gewährung eines Stipendiums die Durchführung der Arbeit ermöglichte.

⁸⁾ vgl. etwa G. Wentzel, Quantentheorie der Wellenfelder, Wien 1943.

⁹⁾ M. v. Laue, Naturwiss. **34**, 186 (1947) und Ann. Phys. (6) **3**, 31 (1948).

¹⁰⁾ G. U. Schubert, Ann. Phys. (im Druck) und Vortrag auf der Münchener Tagung der Phys. Ges. in Bayern vom 30. 7. – 1. 8. 1949.

München, Laboratorium für technische Physik der Technischen Hochschule.

(Bei der Redaktion eingegangen am 4. Juli 1949.)

Zwei Bemerkungen zum kosmologischen Problem

Von H. Hönl

(Mit 1 Abbildung)

Max v. Laue zum 70. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht

1. Es wird gezeigt, daß für die Trägheitsbewegung einer im expandierenden Kugelraum sich frei überlassenen Masse das einfache Gesetz $p \cdot R = \text{const.}$ gilt, wobei p der Impuls der Masse und R der Krümmungsradius des Raumes ist. Es ergeben sich Folgerungen hinsichtlich der Lichtausbreitung, der Höhenstrahlung und der Eigenbewegung extragalaktischer Nebel.

2. Es wird gezeigt, daß das Expansionsgesetz der allgemeinen (metrischen) Relativitätstheorie (bei Absehung vom kosmologischen Gliede) eher zu einer Verschärfung als zu einer Minderung des Widerspruchs zwischen dem aus der allgemeinen Nebelflucht ermittelten Weltalter und der Altersbestimmung von ältesten Gesteinen und Meteoriten führt.

Die Mitteilung der folgenden Überlegungen zur Theorie des expandierenden Universums an dieser Stelle mag vor allem durch das Interesse gerechtfertigt sein, das M. v. Laue dem kosmologischen Problem entgegengebracht hat¹⁾.

1. Trägheitsbahnen im expandierenden Universum

Wir legen den folgenden Betrachtungen das Modell des expandierenden Kugelraumes zugrunde, da diese Idealisierung des Universums sowohl den Effekt der kosmischen Rotverschiebung entfernter galaktischer Systeme (Hubble-Effekt) in einfacher Weise zu deuten gestattet als auch dem Postulat der kosmologischen Gleichberechtigung aller Teile des Universums in natürlicher Weise Rechnung trägt. Die diesem Modell entsprechende vereinfachende Annahme über den physikalischen Zustand der den Raum erfüllenden Materie besteht offenbar darin, daß die Massenverteilung als überall und zu allen Zeiten gleichförmig (konstante Massendichte) und makrophysikalisch strömungsfrei (in bezug auf die nähere Umgebung eines jeden galaktischen Systems) vorausgesetzt wird. — Wir fragen nun zunächst nach der kräftefreien Bewegung eines isolierten Massenpunktes für dieses Weltmodell. Der idealisierten Bewegung wird sich die

¹⁾ Vgl. M. v. Laue, Die Lichtfortpflanzung in Räumen mit zeitlich veränderlicher Krümmung nach der allgemeinen Relativitätstheorie, Berl. Ber. 1931, S. 123.

Bewegung von Massen, welche dem Gravitationseinfluß benachbarter Massen hinreichend entzogen sind und daher nur dem durch die Gesamtheit der Massen des Weltalls erzeugten Führungsfelde folgen, beliebig annähern müssen. Es ist hierbei zunächst ganz gleichgültig, ob wir an die Bewegung von extragalaktischen Nebeln, einzelnen Sternen, Atomen oder Elementarteilchen (Höhenstrahlenteilchen) denken. Entsprechend diesen Möglichkeiten werden die Folgerungen aus dem Bewegungsgesetze verschieden sein.

Das Linienelement ds des Raum-Zeit-Kontinuums der allgemeinen Relativitätstheorie für einen expandierenden Kugelraum wird in bekannter Weise durch

$$ds^2 = c^2 dt^2 - R^2 d\sigma^2 \quad (1)$$

dargestellt, worin R den Weltradius bedeutet und entsprechend $R = R(t)$ das Expansionsgesetz enthält, während

$$d\sigma^2 = d\varphi^2 + \sin^2 \varphi (d\chi^2 + \sin^2 \chi d\psi^2) \quad (2)$$

$$(0 \leq \varphi \leq \pi, 0 \leq \chi \leq \pi, 0 \leq \psi \leq 2\pi)$$

das räumliche Linienelement eines Kugelraumes vom Radius 1 ist. Wegen der Isotropie des Raumes ist evident, daß die Spur einer Trägheitsbahn in der geometrischen Mannigfaltigkeit (2) eine geodätische Linie sein muß. Wir erhalten eine derartige geodätische Linie („größter Kreis“) beispielsweise, indem wir $d\chi = d\psi = 0$ setzen. Für die Lichtausbreitung in der durch $\chi = \chi_0$, $\psi = \psi_0$ gekennzeichneten Richtung („Meridian“) ergibt sich aus $ds = 0$ bei Einführung des räumlichen Streckenelementes $dl = R d\varphi$:

$$\left| \frac{dl}{dt} \right| = c,$$

d. h.: die Lichtausbreitung erfolgt auch bei zeitlich veränderlichem Weltradius mit der konstanten Geschwindigkeit c .

Die Trägheitsbewegung einer Masse erfolgt nun nach dem Bewegungsgesetz der allgemeinen Relativitätstheorie gemäß dem Prinzip der geradesten Bahn:

$$\delta \int ds = 0$$

in der durch (1), (2) dargestellten Mannigfaltigkeit. Dies ergibt, wenn wir weiterhin an $d\chi = d\psi = 0$ festhalten:

$$\delta \int ds = \delta \int \sqrt{1 - \frac{1}{c^2} R^2 \dot{\varphi}^2} c dt = 0,$$

unter $\dot{\varphi}$ die zeitliche Ableitung von φ nach t verstanden²⁾. Nullsetzen der Variationsableitung ergibt

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial}{\partial \dot{\varphi}} \sqrt{1 - \frac{1}{c^2} R^2 \dot{\varphi}^2} \right) = 0$$

²⁾ t übernimmt hier die Bedeutung der „Weltzeit“, d. h. der von einem beliebigen „berechtigten“ (d. h. in bezug auf das gleichförmige materielle Substrat der galaktischen Nebel ruhenden) Beobachter mit der Normaluhr gemessenen Zeit.

und integriert:

$$\frac{\frac{R^4}{c^4} \dot{\varphi}}{\sqrt{1 - \frac{1}{c^2} R^2 \dot{\varphi}^2}} = \text{const.}$$

Führt man hierin den von einem in bezug auf das gleichförmige strömungsfreie Substrat der galaktischen Nebel ruhenden Beobachter gemessenen Impuls

$$p = \frac{m_0 v}{\sqrt{1 - v^2/c^2}} = m_0 \frac{R \dot{\varphi}}{\sqrt{1 - \frac{1}{c^2} R^2 \dot{\varphi}^2}}$$

ein (m_0 Ruhmasse), so erhält man die einfache Beziehung:

$$p \cdot R = \text{const.} \quad (3)$$

Impuls p und Weltradius R verhalten sich somit für eine kräftefrei bewegte Masse umgekehrt proportional.

Das einfache Gesetz (3) läßt die folgenden Umschreibungen und Folgerungen zu:

1. Führt man, etwa für Elementarteilchen, an Stelle von p nach der de Broglieschen Beziehung die Wellenlänge $\lambda = h/p$ ein, so läßt sich (3) auch so aussprechen:

$$\lambda/R = \text{const.}, \quad (4)$$

d. h. die der Bewegung einer Masse zugeordnete de Brogliesche Wellenlänge ändert sich bei der kosmischen Expansion in demselben Maße wie die Dimension des Kosmos selbst.

Angewandt auf Licht ist die Beziehung (3), (4) von M. v. Laue schon 1931 in der oben genannten Arbeit auf dem Wege über die Integration der Maxwell'schen Gleichungen für die Lichtausbreitung in einem Raume von zeitlich veränderlicher Krümmung abgeleitet worden³⁾. v. Laue hat diese Folgerung für die Lichtfortpflanzung im Anschluß an Tolman⁴⁾ insbesondere mit der Deutung der kosmischen Rotverschiebung (Hubble-Effekt) als Doppler-Effekt konfrontiert und die Gleichberechtigung beider Auffassungen erwiesen. Wir sehen jetzt, daß die v. Lauesche Beziehung eine weitgehende Verallgemeinerung zuläßt, indem sie nicht nur für Lichtwellen bzw. Lichtkorpuskeln, sondern ebenso für beliebige materielle Teilchen Anwendung findet.

Wir bemerken noch, daß sich die Beziehung (4) auch leicht aus dem Huyghens'schen Prinzip der Elementarwellen, angewandt auf eine Wellenausbreitung im expandierenden Universum, gewinnen läßt.

2. Wir heben ferner hervor, daß die Beziehung (3) für jede Theorie der kosmischen Strahlung (Höhenstrahlung) von Bedeutung sein wird, welche die

³⁾ Im Falle des Lichts verschwindet zwar die Ruhmasse; das von v. Laue in der Form $p \cdot R = \text{const.}$ angegebene Gesetz ist aber eine direkte Folge von (3), wenn man für p den Lichtquantenimpuls $\frac{h\nu}{c}$ einsetzt.

⁴⁾ R. C. Tolman, Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A. 16, 320, 409, 511 u. 582 (1930); siehe auch R. C. Tolman, Relativity, thermodynamics and cosmology, Oxford 1934.

Entstehung dieser Strahlung einer Epoche zuschreibt, die mit dem kosmologischen Weltalter vergleichbar ist. Dies dürfte auch für die kürzlich veröffentlichte⁵⁾ Fermische Theorie über die Entstehung der Höhenstrahlung gelten, gemäß welcher für Höhenstrahlteilchen, welche intrastellare Magnetfelder passieren, eine dauernde Energiezunahme zustande kommt, was nach obigem wegen der kosmischen Expansion jedenfalls eine quantitative Korrektur erfahren wird.

3. Die Beziehung (3) kann ebenso wie auf einzelne Teilchen auf beliebig große Massenansammlungen wie einzelne Sterne oder Sternhaufen sowie auf ganze galaktische Systeme angewandt werden, sofern diese dem Gravitationseinfluß benachbarten Systeme nur hinreichend entzogen sind. Auch für letztere sind Eigenbewegungen wohlbekannt. In Anwendung auf die Eigenbewegungen von Sternsystemen sagt dann die Beziehung (3) aus, daß diese mit fortschreitender kosmischer Expansion abnehmen müssen. Man kann diesen Sachverhalt qualitativ auch so beschreiben, daß mit fortschreitender Expansion allmählich eine Beruhigung der intergalaktischen Bewegungen eintritt. Umgekehrt muß geschlossen werden, daß die intergalaktischen Bewegungen in einer Weltepoche, für welche der Weltradius extrem klein angenommen werden muß (s. Abschnitt 2), sehr viel erheblicher als gegenwärtig gewesen sein müssen. Es ist denkbar, daß dieser Umstand für die kosmologischen Theorien über die Entstehung des Weltsystems Bedeutung gewinnen kann. — Das Verhalten der inneren Bewegungen des Universums bei der kosmischen Expansion läßt sich somit vergleichen mit dem Verhalten der Gasmoleküle eines adiabatisch dilatierten Gases, deren mittlere Bewegungsgröße bei Ausdehnung des Volumens gemäß einem ähnlich einfachen Gesetze abnimmt. —

Es ist übrigens leicht zu übersehen, daß die vorstehenden Betrachtungen keineswegs an die einschränkende Annahme eines Kugelraumes mit homogener Massenverteilung (entsprechend der Maßbestimmung (2)) gebunden sind, daß vielmehr eine zu (3) bzw. (4) analoge Beziehung auch dann gelten muß, wenn der Raum bei seiner Veränderung sich nur selbst ähnlich bleibt; hierbei übernimmt R dann die Rolle eines die lineare Ausdehnung kennzeichnenden Parameters. Dies gilt offensichtlich auch unabhängig davon, ob dem Raume, was die innere Maßbestimmung und seinen Zusammenhang im Großen betrifft, eine sphärische, elliptische, euklidische oder hyperbolische Maßbestimmung zukommt.

2. Die zeitliche Charakteristik der kosmischen Expansion gemäß der allgemeinen Relativitätstheorie

Während die bisherigen Überlegungen von speziellen Annahmen über das kosmische Expansionsgesetz $R = R(t)$ vollständig unabhängig waren — benutzt wurde nur das Bewegungsgesetz in Gestalt des Prinzips der geodätischen Linie — werden wir die folgenden Betrachtungen auf ein Expansionsgesetz stützen, das sich als Folge der Feldgleichungen ergibt, welche Einstein im Jahre 1916 seiner Theorie der Gravitation zugrunde gelegt hat; diese sind:

$$R_{\mu\nu} = -\kappa \left(T_{\mu\nu} - \frac{1}{2} g_{\mu\nu} T \right) \quad (5)$$

mit der bekannten Bedeutung der Symbole.

⁵⁾ E. Fermi, *Physic. Rev.* **75**, 1169 (1949).

Unsere Diskussion gilt der Frage, ob und inwieweit diese Gleichungen mit den gegenwärtigen Erfahrungen über die allgemeine Rotverschiebung der extragalaktischen Nebel und den Altersbestimmungen an ältesten Gesteinen und Meteoriten nach der Methode des radioaktiven Gleichgewichts in Einklang sind.

Wie aus (5) zu entnehmen, sehen wir dabei von der Hinzufügung des sogenannten kosmologischen Gliedes $\lambda g_{\mu\nu}$ auf der linken Seite der Gleichungen ausdrücklich ab. Die spätere Hinzufügung dieses Gliedes durch Einstein in der bekannten Arbeit zum kosmologischen Problem vom Jahre 1917⁶⁾ geschah in der Erwägung, daß die durch das kosmologische Glied bewirkte Abstoßung von Massen der gleichzeitig vorhandenen Gravitationsanziehung das Gleichgewicht halten könnte und somit ein statisches (wenngleich, wie später gefunden, labiles) Universum (von endlicher Größe) möglich wäre. Nachdem aber die Erfahrung sehr eindeutig zugunsten eines expandierenden nicht-statischen Universums entschieden hat und eine Theorie der Expansion auch auf der Grundlage der ursprünglichen Gravitationsgleichungen (5) möglich ist, entfällt somit das Motiv, welches damals zur Hinzunahme des Gliedes $\lambda g_{\mu\nu}$ Anlaß gegeben hat⁷⁾. Wir möchten hinzufügen, daß die Annahme des kosmologischen Gliedes eine Art „Fernwirkung“ zur Folge hat, indem sich Massen, wie die Durchrechnung von Weltmodellen zeigt, um so mehr voneinander zu entfernen streben, je größer ihre gegenseitige Entfernung ist — eine Vorstellung, welche vom physikalischen Standpunkt gewiß wenig befriedigend ist und sogar dem Geist der allgemeinen Relativitätstheorie in gewissem Sinne widerspricht. Aus diesen Gründen soll das kosmologische Glied hier nicht weiter berücksichtigt werden.

Die Gravitationsgleichungen (5) haben, wie zuerst A. Friedmann und später G. Lemaitre eingehend untersucht haben⁸⁾, für einen Weltraum mit konstanter Riemannscher Krümmung ein Expansionsgesetz

$$\frac{1}{R} \frac{dR}{dt} = c \sqrt{\frac{A + \varepsilon R}{R^2}} \quad (6)$$

zur Folge. Hierin bezeichnet A eine für das betreffende Weltmodell charakteristische Länge, während $\varepsilon = -1, 0, +1$ die drei geometrischen Möglichkeiten eines Raumes mit konstanter Krümmung von elliptisch-sphärischer, euklidischer und hyperbolischer Raumstruktur zusammenfaßt. Neben (6) gilt je ein Erhaltungssatz für die Masse. Allen drei Weltmodellen ist gemeinsam, daß sich der Welt-radius mit $R = 0$ beginnend sehr rasch ausdehnt ($dR/dt \sim R^{-1/2}$); für den elliptisch-sphärischen Raum wird für $R = A$ die maximale Ausdehnung erreicht⁹⁾

⁶⁾ A. Einstein, Kosmologische Betrachtungen zur allgemeinen Relativitätstheorie, Berl. Ber. 1917.

⁷⁾ Diesen Standpunkt nimmt A. Einstein in Berl. Ber. 1930, ein, während die meisten anderen Autoren an den durch das kosmologische Glied erweiterten Gravitationsgleichungen festzuhalten scheinen. Siehe z. B. A. S. Eddington, *The expanding universe*, Cambridge 1933; G. Lemaitre, *Evolution of the expanding universe*, Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A. Washington 20, 12 (1934).

⁸⁾ Vgl. E. Heckmann, *Theorien der Kosmologie*, J. Springer, 1942; A. Friedmann, *Z. Physik* 1922; G. Lemaitre, *C. R. Acad. Sci., Paris* 196, 903, 1085.

⁹⁾ Für den geschlossenen endlichen Kugelraum ist $A = \kappa M/6\pi^2$, wenn κ die relativistische Gravitationskonstante ($= \frac{8\pi}{c^2} f$, f Newtonsche Gravitationskonst.) und M

die Gesamtmasse des Universums ist (für das elliptische Raummodell ist M durch $2M$ zu ersetzen); A wird also von der Größenordnung des „Gravitationsradius“ $\kappa M/8\pi$ der Gesamtmasse; vgl. z. B. H. Weyl, *Raum, Zeit, Materie*, J. Springer 1923 (5. Aufl.) § 37.

(von hier an zieht sich der Weltradius wieder bis zu $R = 0$ zusammen), während bei euklidischer und hyperbolischer Raumstruktur die Ausdehnung unbegrenzt fortschreitet (im hyperbolischen Falle nähert sich dR/dt asymptotisch der Lichtgeschwindigkeit).

Empirisch feststellbar mit hinreichender Genauigkeit ist dagegen nur die Hubblesche Konstante H der Geschwindigkeits-Entfernungsbeziehung für extragalaktische Nebel. Der gegenwärtig wahrscheinlichste Wert dieser Konstanten ist nach Stebbins und Whitford¹⁰⁾

$$H = 580 \cdot 10^{-6} \frac{\text{km/sec}}{\text{parsec}} ;$$

somit

$$H = \frac{1}{R} \frac{dR}{dt} = 1,9 \cdot 10^{-17} \text{ sec}^{-1} \quad (7)$$

und $1/H = 1,7 \cdot 10^9$ Jahre. — Wir fragen, welche Abschätzung des Weltalters T allein auf Grund des gemessenen Wertes der Hubble-Konstante (7) (einschließlich der Fehlergrenzen, s. unten) und des Expansionsgesetzes (6) möglich ist, wenn unter T die Zeitdauer der Ausdehnung des Weltradius von $R = 0$ (Urexpllosion) bis zur gegenwärtigen unbekannten Größe verstanden wird.

Zu diesem Ende ist es bequem, neben R das unbekannte Ausdehnungsverhältnis $x = R/A$ einzuführen. Hiermit folgt aus (6) und (7)

$$A = \frac{c}{H} \sqrt{\frac{1+\varepsilon x}{x^3}}, \quad R = \frac{c}{H} \sqrt{\frac{1+\varepsilon x}{x}}. \quad (8)$$

Wir integrieren (6) für die drei besonderen Fälle:

a) Elliptisch-sphärischer Raum: Mit $\varepsilon = -1$ folgt aus (6)

$$c(t - t_0) = \frac{\pi}{2} A - R \sqrt{\frac{A}{R} - 1} - A \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{A}{R} - 1},$$

wobei die Integrationskonstante so festgelegt wurde, daß mit $R = 0$ auch $t - t_0 = T$ verschwindet. Bei Einführung des Ausdehnungsmaßes x ergibt sich hieraus nach (8)

$$H \cdot T = \sqrt{\frac{1-x}{x^3}} \left(\frac{\pi}{2} - \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{1-x}{x}} \right) - \frac{1-x}{x}. \quad (9a)$$

b) Euklidischer Raum: Mit $\varepsilon = 0$ folgt unmittelbar

$$c(t - t_0) = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{R^3}{A}}$$

und daher

$$H \cdot T = \frac{2}{3}. \quad (9b)$$

¹⁰⁾ J. Stebbins u. A. E. Whitford, *Astrophys. J.* **108**, 413 (1948). Der gegenüber früheren Angaben von E. Hubble nur unerheblich korrigierte Wert ergibt sich bei eingehender Berücksichtigung des Farbindex für die extragalaktischen Nebel.

c) Hyperbolischer Raum; $\varepsilon = +1$:

$$c(t - t_0) = R \sqrt{1 + \frac{A}{R}} - \frac{A}{2} \ln \frac{\sqrt{A+R} + \sqrt{R}}{\sqrt{A+R} - \sqrt{R}}$$

und somit

$$H \cdot T = \frac{1+x}{x} - \frac{1}{2x} \sqrt{\frac{1+x}{x}} \ln \frac{\sqrt{1+x} + \sqrt{x}}{\sqrt{1+x} - \sqrt{x}}. \quad (9c)$$

Der Verlauf von $H \cdot T$ als Funktion von x wird für die drei typischen Fälle durch Abb. 1 dargestellt.

Was den Verlauf der Kurven für $\varepsilon = \pm 1,0$ betrifft, so merken wir noch besonders an, daß sich alle drei Funktionen für $x \ll 1$ dem gemeinsamen Werte $H \cdot T = \frac{2}{3}$ annähern. Andererseits ergibt sich aus (9c), daß für den hyperbolischen Raum im entgegengesetzten Grenzfall $x \gg 1$ asymptotisch (wenngleich sehr allmählich) den Grenzwert $H \cdot T = 1$ erreicht wird. Aus dem Funktionslauf ist ersichtlich, daß der Grenzwert $H \cdot T = 1$ in keinem Falle überschritten wird. Daher ergibt sich das bemerkenswerte Resultat, daß ganz unabhängig von der unbekannten Raumstruktur (ε) und dem unbekannten Ausdehnungsverhältnis x eine obere Grenze des Weltalters

$$T < \frac{1}{H} \simeq 1,7 \cdot 10^9 \text{ Jahre} \quad (10)$$

gefolgt werden kann.

Dieses Ergebnis ist aber nicht in Übereinstimmung mit den Altersbestimmungen von ältesten Gesteinen und Meteoriten nach der Methode des radioaktiven Gleichgewichts, wonach das Alter einzelner Gesteine bis zu $4 \cdot 10^9$ Jahren angenommen werden muß¹¹⁾. Die Verhältnisse werden durch das Expansionsgesetz der allgemeinen Relativitätstheorie insofern gegenüber der einfachen linearen Extrapolation der allgemeinen Nebelflucht bis zur Ausdehnung Null¹²⁾ verschärft, als der Grenzwert (10) im allgemeinen keineswegs angenähert wird und beispielsweise für einen geschlossenen sphärischen Raum sogar

$$T < \frac{2}{3} \frac{1}{H} \simeq 1,15 \cdot 10^9 \text{ Jahre} \quad (10a)$$

sein müßte.

¹¹⁾ Vgl. die Diskussion der Altersbestimmung nach der Rubidiummethode auf Grund der Messungen der Halbwertszeit von Rb^{87} von Hahn, Straßmann, Mattauch und Ewald [Forsch. und Fortschritte 18, 103 (1942)] einerseits, W. Mühlhoff [Ann. Physik (5) 7, 205 (1939)] andererseits bei F. G. Houtermans u. P. Jordan, Z. Naturforsch. 1, 125 (1946), Göttinger Nachr. 1945, 80.

¹²⁾ Ohne Bezugnahme auf das Expansionsgesetz (6) ergibt sich unter der Annahme zeitlich konstanter Radialbewegungen der Nebel $T = \frac{1}{H} = 1,7 \cdot 10^9$ Jahre.

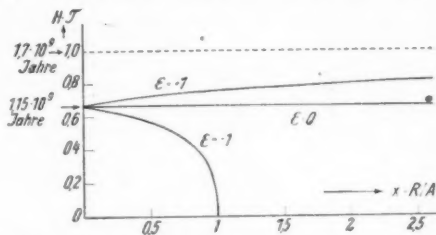


Abb. 1. Weltalter T als Funktion des unbekannten Ausdehnungsverhältnisses $x = R/A$; $\varepsilon = +1$ für hyperbolische, $\varepsilon = 0$ für euklidische, $\varepsilon = -1$ für elliptisch-sphärische Raumstruktur.

Wir versuchen hier nicht eine Deutung der offensichtlichen Diskrepanz zwischen der astronomischen Bestimmung des Weltalters und dem nach dem radioaktiven Zerfallsgesetz ermittelten Alter der ältesten festen Materie zu geben. Versuchte man, die Diskrepanz durch die Annahme einer weitgehenden Unsicherheit in der Bestimmung der Hubbleschen Konstanten zu beseitigen, so müßten die bisherigen Entfernungsbestimmungen bei extragalaktischen Nebeln wenigstens im einen Faktor 3–4 zu kleine Entfernungen ergeben haben, was nach der Gesamtheit der astronomischen Erfahrungen sehr unwahrscheinlich ist¹³⁾. Wahrscheinlicher scheinen uns Abweichungen vom Gesetze des radioaktiven Zerfalls, wie sie neuerdings z. B. von Jordan¹⁴⁾ im Anschluß an die kosmologischen Ideen von Dirac¹⁵⁾ angenommen werden. Jedenfalls schien es uns nicht unwichtig, darauf hinzuweisen, daß nach dem Expansionsgesetz der allgemeinen Relativitätstheorie der Widerspruch zwischen dem astronomisch bestimmten Weltalter und dem angenommenen Alter der nachweisbar ältesten festen Materie eher verschärft als gemindert wird.

¹³⁾ Nach W. Baade, *Astrophys. J.* **100**, 137 (1944), ist die absolute Helligkeit der Nebel der 20. Größenklasse um $+0,63$ m gegenüber den von Hubble angenommenen Werten zu vergrößern. Hiernach wäre die Entfernung dieser Nebel etwa um einen Faktor 1,3 größer als bis dahin angenommen. Eine Unsicherheit der Entfernungsskala bis zu Nebeln der 27. Klasse um einen Faktor 2 dürfte die äußerste Grenze der Korrektur darstellen.

¹⁴⁾ P. Jordan, *Physik. Z.* **45**, 183, 233 (1944); F. G. Houtermans u. P. Jordan, *Anm.* ¹¹⁾.

¹⁵⁾ P. A. M. Dirac, *Proc. Roy. Soc. (London) A.* **165**, 199 (1938).

Freiburg/Br., Institut für theoret. Physik der Universität.

(Bei der Redaktion eingegangen am 11. Juli 1949.)

Zur Theorie der Supraleitung

Von F. Möglich und R. Rompe

Max v. Laue zum 70. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht

Es wird gezeigt, daß die von den Verfassern vorgetragene Theorie der Supraleitung zu einem Ausdruck für die Energiedichte führt, der mit den Ansätzen der phänomenologischen Theorie von von Laue und London übereinstimmt. Weiter wird gezeigt, daß die transversalen Zustände des Plasmas, die die Träger der Supraleitvorgänge sind, sich dadurch auszeichnen, daß die Wechselwirkung zwischen ihnen und dem Gitterrumpf des Metalles verschwindet. Dies gilt insbesondere auch für die den Dauerstrom darstellenden Zustände.

§ 1. Einleitung

In drei vorangehenden Arbeiten (I, II, III)¹⁾ haben wir den Versuch gemacht, die Supraleitung auf eine spezielle Wechselwirkung der Elektronen untereinander, nämlich die Plasmawechselwirkung, zurückzuführen. Die Berücksichtigung der Wechselwirkung der Leitungselektronen ist zweifellos der Gesichtspunkt, welcher allen zur Zeit zur Diskussion stehenden Theorien der Supraleitung gemeinsam ist und sicherlich ein Element der Wirklichkeit richtig erfaßt. Auf den ersten Blick ist zur Zeit jedoch die Unterschiedlichkeit bei den vorgetragenen Deutungsversuchen sehr erheblich, so daß man geneigt sein könnte, sie als grundsätzlich voneinander verschieden anzusehen. Wir glauben jedoch, daß dieses garnicht unbedingt der Fall zu sein braucht, denn die Behandlung des Problems in seiner Gesamtheit wäre die Lösung des Vielkörperproblems der Leitungselektronen. Es ist bekannt, daß wir dieses Problem nicht lösen können und auf Annäherungen angewiesen sind, die natürlich auch verschieden aussehen.

Was speziell unseren Lösungsvorschlag angeht, so ist er zu charakterisieren durch die Berücksichtigung der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen den Ladungsträgern, welche sich aus der Betrachtung der Abweichungen von der Quasineutralität ergibt, also ein Ansatz, welcher bereits im Rahmen klassischer Vorstellungen der Theorie des Plasmas geläufig war. Als quantenmechanische Zusatzbedingung berücksichtigen wir allerdings den Nullpunktsdruck und tragen damit dem statistischen Verhalten der Elektronen Rechnung.

Seit Becker, Heller und Sauter²⁾ ist es bekannt, daß man die elektrische Seite des Phänomens der Supraleitung verstehen kann mit einer bestimmten Annahme über das Bewegungsgesetz der Elektronen — unter Berücksichtigung der

¹⁾ F. Möglich und R. Rompe, Ann. Physik (6) **1**, 27 (1946); **3**, 322 (1948); **4**, 335 (1949).

²⁾ R. Becker, G. Heller und F. Sauter, Z. Physik **85**, 772 (1933).

im Felde beschleunigten Elektronen im Gegensatz zu der Ohmschen Leitung, bei welcher die Bewegung des Elektrons gleichförmig wie in einem reibenden Medium erfolgt. Dieses Modell liefert allerdings nichts außer der elektrischen Seite des Phänomens, es kann insbesondere das thermodynamische Verhalten eines Supraleiters nicht erfassen. Wir konnten nun zeigen, daß unter den Umständen, deren das Elektronenkollektiv unter Berücksichtigung der Plasmawechselwirkung fähig ist, solche existieren, die genau das thermodynamische Verhalten eines Supraleiters wiedergeben, und zwar sind es gewisse transversale Schwingungszustände des Elektronenkollektivs, bei welchen keine Ladungsanhäufungen stattfinden. Des weiteren konnten wir zeigen, daß in diesen transversalen Zuständen Beziehungen für den Zusammenhang zwischen Stromdichte und elektrischen sowie magnetischen Vektoren vorkommen, die mit den von London und Laue für die Supraleiter aufgestellten gleich sind. Soweit geht die Analogie, daß man auch die richtige Größenordnung für die Londonsche Konstante herausbekommt. Diese ist zugleich bestimmend für die Eindringtiefe eines Magnetfeldes in den Supraleiter, so daß also auch dieser Punkt befriedigend resultiert.

Wir hatten uns bisher auf den Standpunkt gestellt, daß die Wechselwirkung des Elektronenkollektivs mit dem Gitter hinreichend gekennzeichnet ist durch den Hinweis auf die sehr unterschiedliche Größenordnung der Quanten der Gitterschwingungen und der Schwingungen des Elektronenkollektivs. Wir haben uns allerdings davon überzeugt, daß dieser Hinweis nicht ausreichend ist, und daß wir den Nachweis schuldig sind, daß tatsächlich die Wechselwirkung zwischen dem Elektronenkollektiv und dem Gitter praktisch verschwindet. Dieses wird in der vorliegenden Arbeit nachgeholt.

Die von uns in den genannten Arbeiten und im Folgenden vorgetragene Auffassung ist dadurch ausgezeichnet, daß sie zwischen dem supraleitenden Zustand und dem Suprastrom scharf unterscheidet. Es gibt nach dieser Auffassung einen supraleitenden Zustand, der nicht mit einem supraleitenden Strom verbunden ist. Er liegt immer dann vor, wenn man einen Supraleiter unter den Sprungpunkt abkühlt, ohne eine Strom in ihm hervorzurufen. Dieser supraleitende Zustand macht sich dann lediglich durch veränderte thermische Eigenschaften bemerkbar, z. B. durch das Verschwinden der spezifischen Wärme des Elektronengases sowie das Verschwinden der Wärmeleitfähigkeit und das Verschwinden der Entropie des Elektronengases. Dieser Zustand ist, wie die Verfasser meinen, in jedem Metall realisierbar, aber er ist nicht in jedem Metall der energetisch tiefste Zustand. Nur hierdurch unterscheiden sich die supraleitenden Metalle von den nicht supraleitenden. Während als virtueller Quantenzustand die Supraleitung immer vorhanden ist, braucht er doch nicht von jedem Metall bei tiefen Temperaturen eingenommen werden, weil seine Energie unter Umständen zu hoch liegt, als daß er energetisch bei tiefen Temperaturen realisiert werden könnte. Wir halten es dabei sogar für möglich, daß es gelingen könnte, einen solchen supraleitenden Zustand durch Zuführung geeigneter Energieformen künstlich zu realisieren bei einem Metall, das an sich nicht supraleitend ist. Von diesem stromlosen Supraleitzustand unterscheidet sich der Suprazustand mit Strom durchaus. Er ist z. B. dadurch charakterisiert, daß er eine höhere Energie hat als der stromlose Supraleitzustand und damit unterliegt die von den Verfassern vorgetragene Theorie der Kritik von D. Bohm³⁾ und Peierls⁴⁾ in dieser Richtung nicht. Der supraleitende

³⁾ D. Bohm, Physic. Rev. **75**, 502 (1949).

⁴⁾ Vgl. W. Heisenberg, Ann. Physik **3**, 289 (1948).

Zustand mit Strom liegt energetisch höher als der supraleitende Zustand ohne Strom. Zwar ist der supraleitende Zustand mit Strom nicht mehr der energetisch tiefste, aber er liegt doch energetisch im allgemeinen tiefer, als der Energie des normal leitenden Zustandes dann entspricht, wenn ein von Null verschiedener Strom in ihm fließt. Denn wenn wir einen Supraleiter und einen Normalleiter betrachten, die beide den gleichen Strom führen, so sind offensichtlich die magnetischen Felder auch im Außenraum nicht unbedingt identisch. Im Innern der beiden Leiter unterscheiden sich aber die beiden Ströme infolge der verschiedenartigen Stromverteilung beträchtlich, und damit ist auch die Energie, die beide repräsentieren, durchaus verschieden. Wenn also auch beim Stromtransport der supraleitende Zustand nicht mehr dem tiefsten Energieniveau entspricht, so liegt er im allgemeinen doch tiefer, als dem Energiezustand entsprechen würde, den der Leiter im Normalzustand beim Transport des gleichen Stromes haben würde. Jedenfalls wird dieses aus Gründen der Stetigkeit für hinreichend kleine Ströme gelten, denn die Energie eines Supraleiters mit Strom und die Energie eines Supraleiters ohne Strom werden sich im Grenzfall verschwindender Ströme stetig an die Energien der stromlosen Zustände anschließen. Und wenn die letztgenannten Energieterme so liegen, daß die Energie des Suprazustandes unter der des Normalzustandes liegt, so wird dies ebenfalls noch für das Stromphänomen gelten, sofern der Strom nicht zu groß ist.

Hier finden wir nun eine neue Möglichkeit, zu einem wirklichen Verständnis des magnetischen Schwellenwertes der Theorie zu kommen. Zwar hatten die Verfasser in II darauf aufmerksam gemacht, daß die Ströme beschränkt werden müssen, damit die Gleichungen der Supraleitung, die nur Annäherungsgleichungen sind, gelten, und sie hatten versucht, daraus eine Abschätzung für die magnetischen Schwellenwerte zu bekommen. Diese Abschätzungen fallen aber im Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen etwas zu hoch aus, obgleich sie immer noch im Hinblick auf die Ungenauigkeit des Verfahrens diskutabel waren. Hier sehen wir aber eine neue und eigentlich befriedigendere Möglichkeit der Deutung der Existenz des magnetischen Schwellenwertes. Macht man den Strom zu groß, so besteht offenbar die Möglichkeit, daß dann die Energie des stromdurchflossenen Supraleiters größer wird als die Energie des vom gleichen Strom durchflossenen Normalleiters und das würde dann bedeuten, daß der Leiter in den Normalzustand übergeht, um den Strom zu transportieren. Diese Deutung würde auch auf eine Gleichung führen, die mit der aus der Thermodynamik gefolgerten Gleichung

$$f_N - f_S = \frac{V}{2} H_k^2$$

inhaltlich identisch ist, wo H_k die kritische Feldstärke und f_N, f_S die freien Energien im normalen bzw. supraleitenden Zustand sind.

Der Vorzug unserer Theorie liegt nach unserer Auffassung darin, daß sie wirklich der Tatsache Rechnung trägt, daß nicht alle Metalle supraleitend werden. Es läßt sich zeigen, daß die Energie des Supraleitzustandes tiefer oder höher liegen kann als die Energie des normalleitenden Zustandes. Welcher der beiden Zustände wirklich tiefer liegt, darüber entscheidet in einer groben ersten Näherung die Elektronendichte. Auf Grund unseres Modelles kann man verstehen, warum die Alkalien, die ja eine beträchtlich kleinere mittlere Elektronendichte haben als die anderen Metalle, kein Supraleitung zeigen. Hingegen reicht die Genauigkeit unserer Überlegungen noch keineswegs aus, zu erklären, warum etwa Gold keine, dagegen das Quecksilber mit seiner nur unwesentlich größeren Elektronendichte eine sehr gut beobachtbare Supraleitung zeigt. Offenbar müssen diese energeti-

schen Betrachtungen noch durch die Hereinnahme der Gitterstruktur verbessert werden, auf deren Bedeutung für das Eintreten der Supraleitung auf Grund der phänomenologischen Theorie bereits M. v. Laue⁵⁾ hingewiesen hat.

Auch ein weiterer Hinweis prinzipieller Art, der von London stammt, ist für unsere Auffassung günstig: die Folgerung, daß der tiefste Zustand ein einfacher ist, d. h. also, daß es sich nicht um einen Elektronenzustand handeln kann, welcher wegen der Fermi-Statistik der Elektronen ja immer ein Dublettezustand sein muß. Wir haben schon früher vorausgesetzt und werden gerade in der vorliegenden Arbeit den Nachweis führen, daß man das Kollektivverhalten der Elektronen im transversalen Zustand auf ein System von harmonischen Oszillatoren streng abbilden kann. Dieses ist in der Tat eine Situation, bei der sich die Konsequenz unserer Auffassung mit der Londonschen Auffassung deckt. Harmonische Oszillatoren gehorchen von vornherein der Bose-Statistik und haben deshalb einfache Terme als Grundzustand.

Von diesem Punkt aus könnte die von vielen Autoren in den Vordergrund gestellte Analogie zwischen dem Phänomen der Supraliquidität und der Supraleitung begründet erscheinen. Wenn die Supraliquidität automatisch bei einem Bose-Gas zu erwarten ist, welches aus ungeladenen Teilchen besteht, so wäre das Analogon hierzu bei geladenen Teilchen die Supraleitung, ein verlustfreies Transportphänomen, bei dem Ladungen transportiert werden. Allerdings erscheint uns diese Analogie nicht vollständig, da gar keine Rede davon sein kann, daß im Zustand der Supraleitung eine unendlich große Wärmeleitung des Elektronengases zum Vorschein kommt. Auch darf man nicht vergessen, daß die Supraleitung nach der hier vorgetragenen Theorie (und darin stimmen wohl alle Theorien überein) eine Folge der Wechselwirkung nicht nur der Elektronen untereinander, sondern aller Ladungsträger ist, während die Supraliquidität doch schon eine Folge allein der Bose-Statistik zu sein scheint, unter der alleinigen einschränkenden Voraussetzung, daß die der Bose-Statistik unterliegenden Gebilde eine von Null verschiedene Ruhmasse haben müssen. Da man von den „Überschallquanten“ des Plasmas wahrscheinlich annehmen muß, daß ihre Ruhmasse verschwindet, ist auch aus diesem Grunde kaum eine engere Beziehung zwischen Supraliquidität und Supraleitung zu erwarten.

Dagegen stimmen wir mit der Auffassung von London⁶⁾ durchaus überein, daß Supraleitung und Normalleitung sich als verschiedene Phasen eines und desselben Stoffes darstellen, die nebeneinander koexistieren können, in ähnlicher Weise, wie dies die beiden Phasen bei der Supraliquidität es tun, ohne räumlich voneinander getrennt zu sein. Uns scheint, daß hier auch die tiefe Bedeutung der Laueschen Hypothese zum Ausdruck kommt, nach der nämlich Suprastrom und Normalleitung nebeneinander existieren können, eine Tatsache, die durch das Phänomen der Koexistenz zweier Phasen in dem gleichen Raumgebiet auf das beste interpretiert wird.

§ 2. Die Energie des Plasmas

Als Bewegungsgleichungen für das Plasma-Kontinuum erhielten wir in (II) die folgende Gleichung:

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \frac{e}{m} \mathbf{E} = \mathbf{v} \times (\text{rot } \mathbf{v} - \frac{e}{mc} \mathbf{S}) - \frac{1}{m} \text{grad} \left(\frac{\partial E_0}{\partial n} + \frac{m}{2} v^2 \right). \quad (1)$$

⁵⁾ M. von Laue, Theorie der Supraleitung, Berlin und Göttingen, 1948.

⁶⁾ F. London, Physic. Rev. **74**, 562 (1948).

Wenn wir in der elektrischen Feldstärke \mathfrak{E} den Teil abspalten, der vom inneren Potential φ der Elektronen und Ionen herrührt, der also durch $-\text{grad } \varphi$ gegeben ist, den übrigbleibenden Teil der elektrischen Feldstärke weiterhin mit \mathfrak{E} bezeichnen, so können wir die Gl. (1) durch den folgenden Ansatz lösen:

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} = -\frac{e}{m} \cdot \mathfrak{E} \quad \text{rot } \mathbf{v} = \frac{e}{mc} \cdot \mathfrak{H} \quad (2)$$

und

$$e \varphi = \frac{\partial E_0}{\partial n} + \frac{m}{2} v^2. \quad (3)$$

Für den Fall, daß

$$\text{div } \mathbf{j} = 0 \quad (4)$$

ist, folgt aus der ersten der Maxwell'schen Gleichungen, daß ρ und damit auch φ zeitlich konstant sind. Es ist dann also $\rho = ne = n_0 e$. Wenn schließlich

$$\frac{m}{2} v^2 \ll \frac{\partial E_0}{\partial n_0}, \quad (5)$$

so geht Gl. (3) über in

$$e \varphi = \frac{\partial E_0}{\partial n_0}. \quad (6)$$

Wählen wir hier als E_0 die Sommerfeldsche Nullpunktsenergie, so wird φ das Thomas-Fermische Potential eines Metallgitters. Die Ungleichung (5) ist für den Suprazustand unterhalb der kritischen Stromstärke immer erfüllt, wie wir in (II) haben nachweisen können.

n_0 , die Dichte der Elektronen im Metall, ist eine periodische Funktion der Raumkoordinaten, deren Periode mit der Periode des Gitters übereinstimmt. Definieren wir eine zweite solche periodische Funktion durch den Ansatz

$$\lambda = \frac{m}{n_0 \cdot e^2} \quad (7)$$

wo m die Elektronenmasse, e den Absolutbetrag der Elektronenladung bedeutet, so können wir wegen der Beziehung zwischen Strom und Elektronengeschwindigkeit

$$\mathbf{j} = -n_0 e \mathbf{v} \quad (8)$$

die Gln. (2) auch so schreiben:

$$\frac{\partial \lambda \mathbf{j}}{\partial t} = \mathfrak{E} \quad \text{rot } \lambda \mathbf{j} = -\frac{1}{c} \mathfrak{H}, \quad (9)$$

wobei wir vereinfachend im Folgenden die Permeabilität μ des Gitters wie auch dessen Dielektrizitätskonstante gleich 1 setzen wollen⁷⁾.

Die Gl. (9) stimmen formal vollkommen mit den Gl. VIII und IX der Laue'schen phänomonologischen Theorie⁸⁾ überein. Doch sind sie mit ihnen nicht identisch. Die bei v. Laue auftretende Größe λ ist als ein Mittelwert unserer Größe λ anzusehen. Jedoch ist λ bei Laue eine Funktion der Temperatur. λ ist dort nur soweit Funktion von Raum- und Zeitkoordinate, als die Temperatur sich raumzeitlich ändert. Das Lauesche λ wäre auf Grund der in III gemachten Bemerkungen

⁷⁾ Vgl. Fußnote 14 der Arbeit III sowie das dort zu diesem Punkt Gesagte.

⁸⁾ M. von Laue, Theorie der Supraleitung, Berlin-Göttingen 1947, S. 17.

kungen in Zusammenhang zu bringen mit der fundamentalen Frequenz ν_0 der Plasmaschwingungen:

$$\lambda_{\text{Laue}} = \frac{1}{\pi \nu_0}.$$

Diese Größe ν_0 dürfte sich, wie wir in (I) kurz andeuteten und wie wir in einer späteren Arbeit noch zu zeigen hoffen, als eine Funktion der Temperatur herausstellen, die für den Sprungpunkt verschwindet.

Indem wir in der ersten der Maxwell'schen Gleichungen aus (2) \mathfrak{E} und \mathfrak{H} durch \mathbf{v} ersetzen und außerdem Gl. (8) berücksichtigen, bekommen wir die Differentialgleichung der Plasmaschwingungen für \mathbf{v} :

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{v}}{\partial t^2} + \text{rot rot } \mathbf{v} + \frac{4\pi^2 n_0 e^2}{c^2 \pi m} \cdot \mathbf{v} = 0. \quad (10)$$

Wegen $\text{div } n_0 \mathbf{v} = 0$ folgt auch

$$\text{div } \ddot{\mathbf{v}} = 0,$$

so daß zum mindesten für zeitlich periodische \mathbf{v} auch auf

$$\text{div } \mathbf{v} = 0$$

und damit auf

$$\mathbf{v} \text{ grad } n_0 = 0$$

geschlossen werden kann. Dann geht (10) auch in

$$\frac{1}{c^2} \ddot{\mathbf{v}} - \Delta \mathbf{v} + \frac{4\pi^2 n_0 e^2}{c^2 \pi m} \cdot \mathbf{v} = 0 \quad (11)$$

über.

Um die Energie des Plasmas zu berechnen, überlegen wir, daß die Bewegungsgleichung (1) des Elektronenkontinuums eine Näherungsgleichung für die Bewegung von einer sehr großen Zahl N einzelner Elektronen ist. Für jedes dieser Elektronen gilt eine Bewegungsgleichung von der Form

$$m \dot{\mathbf{v}}^{(i)} = -e \left(\mathfrak{E}^{(i)} + \frac{1}{c} \mathbf{v}^{(i)} \times \mathfrak{H}^{(i)} \right),$$

wo $\mathfrak{E}^{(i)}$ und $\mathfrak{H}^{(i)}$ quellenmäßig durch Lage und Geschwindigkeit der $N-1$ übrigen Elektronen bestimmt ist. Zu $\mathfrak{E}^{(i)}$ und $\mathfrak{H}^{(i)}$ mögen die Potentiale $\varphi^{(i)}$ und $\mathfrak{V}^{(i)}$ gehören. Dann sind

$$\mathbf{p}^{(i)} = m \mathbf{v}^{(i)} - \frac{e}{c} \mathfrak{V}^{(i)}$$

die kanonischen Impulsvektoren und die Energie ist für jedes Elektron gegeben durch

$$\mathfrak{E}_i = \frac{m}{2} \mathbf{v}^{(i)2} - e \varphi^{(i)}.$$

Die Vektorpotentiale $\mathfrak{V}^{(i)}$ treten hier in bekannter Weise explizit erst auf, wenn man die $\mathbf{v}^{(i)}$ durch die Impulse $\mathbf{p}^{(i)}$ ersetzt, was wir aber nicht tun wollen.

Die Gesamtenergie erhalten wir, indem wir über alle Elektronen summieren. Dabei nehmen wir an, daß die Elektronen sehr dicht liegen und daß sich im Volumenelement die Zahl $n_0 \cdot dV$ Elektronen befindet. Dann hätten wir also die Vektoren $\mathbf{v}^{(i)}$ als ein Vektorfeld $\mathbf{v}(x, y, z)$ aufzufassen. Dies ist dann mit dem Vektor-

feld v der Gleichung (1) identisch. So gelangen wir zu dem Energieausdruck

$$E = \frac{m}{2} \int v^2 n_0 dV - e \int \varphi n_0 dV = \frac{1}{2} \int \lambda j^2 dV - e \int \varphi n_0 dV.$$

Für das letzte Integral auf der rechten Seite können wir auch $-\int n_0 \frac{\partial E_0}{\partial n_0} dV$ schreiben. Denn außer dem in Gl. (3) berücksichtigten Potential existiert kein weiterer Anteil, es sei denn, er wäre quellenfrei. Dann genügt er im ganzen Raum der Wellengleichung

$$\Delta \varphi - \frac{1}{c^2} \ddot{\varphi} = 0.$$

Da φ aber überall endlich sein muß, könnte es sich hier nur um einen Anteil der einfallenden Strahlung handeln. Da wir diese auch immer durch Vektorpotentiale allein darstellen können, kommen weitere Energieanteile nicht in Betracht. Das Integral $-\int n_0 \frac{\partial E_0}{\partial n_0} dV$ ist aber nicht eigentlich ein Energieanteil des Plasmas, sondern rührt von der Ruheverteilung der Elektronen her. Dieser Anteil gehört also zum Aufbau des Gitters hinzu und soll auch dort in einer späteren Arbeit berücksichtigt werden.

Zur Energie E müssen wir aber noch den Anteil hinzurechnen, der von dem durch das Plasma erzeugten elektromagnetischen Feld herrührt. Wir erhalten so schließlich als Gesamtenergie des Plasmas

$$E = \frac{1}{2} \int \lambda j^2 dV + \frac{1}{8\pi} \int (\mathfrak{E}^2 + \mathfrak{H}^2) dV \quad (12)$$

in bester Übereinstimmung mit den Ergebnissen Londons und von Laues. Die Dichte der Energie des Suprastroms ist offenbar

$$W = \frac{1}{2} \lambda j^2. \quad (13)$$

Jetzt wollen wir zeitlich periodische Plasmazustände betrachten und setzen

$$v = \chi_r \cdot \mathfrak{B}_r e^{2\pi i r t}; \quad \mathfrak{E} = -\frac{i}{e} g_r \cdot \mathfrak{B}_r \cdot e^{2\pi i r t}. \quad (14)$$

\mathfrak{B}_r ist dann eine Lösung der Gleichung

$$\Delta \mathfrak{B}_r + \frac{4\pi^2}{c^2} \left(v^2 - \frac{n_0 e^2}{\pi m} \right) \mathfrak{B}_r = 0, \quad (15)$$

wobei wir als Randbedingungen hinzufügen: Verschwinden der Normalkomponenten von \mathfrak{B}_r und der Tangentialkomponenten von $\text{rot } \mathfrak{B}_r$:

$$(\mathfrak{B}_r)_n = 0 \quad (\text{rot } \mathfrak{B}_r)_t = 0. \quad (16)$$

Die letztere Gleichung kann entsprechend äußeren Bedingungen auch durch eine andere Nebenbedingung ersetzt werden.

Jetzt gehen wir mit dem Ansatz (14) in (12) ein, wobei wir nur j^2 durch $j j^*$, \mathfrak{E}^2 durch $\mathfrak{E} \mathfrak{E}^*$ und entsprechend \mathfrak{H}^2 durch $\mathfrak{H} \mathfrak{H}^*$ ersetzen. So erhalten wir

$$E = \frac{m \chi_r^2}{2} \int \mathfrak{B}_r^2 n_0 dV + \frac{g_r^2}{8\pi e^2} \int \mathfrak{B}_r^2 dV + \frac{m^2 c^2}{8\pi e^2} \chi_r^2 \int (\text{rot } \mathfrak{B}_r)^2 dV.$$

Außerdem besteht zwischen χ_r und g_r die Beziehung

$$2\pi v m \chi_r = g_r.$$

Wegen

$$\operatorname{div} (\mathfrak{B}_r \times \operatorname{rot} \mathfrak{B}_r) = (\operatorname{rot} \mathfrak{B}_r)^2 - \mathfrak{B}_r \operatorname{rot} \operatorname{rot} \mathfrak{B}_r$$

kann das letzte Integral auch durch

$$\chi_r^2 \frac{m^2 c^2}{8\pi e^2} \int \mathfrak{B}_r \operatorname{rot} \operatorname{rot} \mathfrak{B}_r dV = -\chi_r^2 \frac{m^2 c^2}{8\pi e^2} \int \mathfrak{B}_r \Delta \mathfrak{B}_r dV$$

ersetzt werden, weil das Oberflächenintegral wegen der zweiten der Nebenbedingungen (16) verschwindet. Das verbleibende Raumintegral geht aber wegen (15) in

$$\chi^2 \nu^2 \frac{\pi m^2}{2e^2} \int \mathfrak{B}_r^2 dV - \frac{m \chi_r^2}{2} \int \mathfrak{B}_r^2 n_0 dV$$

über. So erhalten wir als Gesamtenergie

$$E = \frac{m}{4\pi e^2} \int \mathfrak{B}^2 dV \left\{ \frac{1}{2m} g_r^2 + 2\pi^2 \nu^2 m \chi_r^2 \right\}. \quad (17)$$

Setzen wir noch

$$P_r = \sqrt{\frac{m}{4\pi e^2} \int \mathfrak{B}_r^2 dV} \cdot g_r, \quad Q_r = \sqrt{\frac{m}{4\pi e^2} \int \mathfrak{B}_r^2 dV} \cdot \chi_r,$$

so wird

$$E = \frac{1}{2m} P_r^2 + 2\pi^2 \nu^2 m Q_r^2$$

und damit ist der Nachweis der Abbildbarkeit der Plasmaschwingungen auf harmonische Oszillatoren entsprechender Frequenz durchgeführt.

§ 3. Die Wechselwirkung zwischen den transversalen Zuständen des stromlosen Plasmas und dem Gitter

Wir wollen nunmehr zeigen, daß das Plasma und das Ionengitter des Metalles praktisch vollkommen entkoppelt sind. Dabei werden wir entsprechend den in der Einleitung gemachten Bemerkungen zwei Fälle zu unterscheiden haben, je nachdem ob das Plasma einen Strom transportiert oder nicht. Wir werden zunächst den Fall des stromlosen Plasmas behandeln und zeigen, daß die von uns in (I) bezüglich der Entkoppelung von Plasma und Gitter gemachte Behauptung durch die Rechnung bestätigt wird.

Als Wechselwirkung zwischen Plasma und Gitter bietet sich zunächst die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Ladungen, die durch die Verschiebungen der Atome des Gitters gegen ihre Ruhelage einerseits, durch die Verschiebung der Elektronen des Plasmas andererseits zustande kommen. Das würde also einen Ausdruck der Form

$$W_1 = \iint \frac{q_1 q_2 dV_1 dV_2}{R}$$

zur Folge haben. Da wir uns aber vorwiegend für die Wechselwirkung der transversalen Plasmaschwingungen als der Träger des Supraleitphänomens mit dem Gitter interessieren, kommt dieser nächstliegende Ansatz nicht in Frage, weil ja für die transversalen Plasmaschwingungen die durch sie erzeugten Ladungen verschwinden.

Es bleiben daher nur die durch die Plasmaschwingungen einerseits und die durch die Verrückungen der Atome aus ihren Ruhelagen andererseits hervorgerufenen Ströme übrig, deren Wechselwirkungsenergie für die Störung des einen Phänomens durch das andere herangezogen werden muß. Nennen wir \mathfrak{A} z. B. das

von den Plasmaschwingungen erzeugte Vektorpotential, \mathfrak{Z} die von den der Ver-
rückungen der Atomionen aus ihren Ruhelagen herrührenden Ströme, so ist die
Wechselwirkungsenergie bekanntlich gegeben durch:

$$W_2 = -\frac{1}{c} \int \mathfrak{Z} \mathfrak{A} dV = -\frac{1}{2c^2} \iint \frac{\mathfrak{Z}(\mathbf{r}) j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dV dV'. \quad (18)$$

Hier beachten wir nun, daß der von den Ionen herrührende Strom nur an den
Gitterpunkten von Null verschieden ist. Bezeichnet \mathfrak{R}_n die Elongation des n -ten
Ions aus seiner Ruhelage, so ist die von diesem herrührende Stromdichte $e \frac{\partial \mathfrak{R}_n}{\partial t}$
 $\cdot \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n)$, wo \mathbf{r}_n der Vektor der Ruhelage des n -ten Ions ist; die gesamte Strom-
dichte daher:

$$\mathfrak{Z} = e \cdot \sum_n \frac{d\mathfrak{R}_n}{dt} \cdot \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n), \quad (19)$$

wo die Summe über sämtliche Ionen zu erstrecken ist. Diese, in Gl. (18) eingesetzt,
ergibt:

$$W_2 = -\frac{e}{2c^2} \sum_n \frac{\partial \mathfrak{R}_n}{\partial t} \int \frac{j(\mathbf{r}') dV'}{|\mathbf{r}_n - \mathbf{r}'|} = \frac{e^2}{2c^2} \cdot \sum_n \frac{\partial \mathfrak{R}_n}{\partial t} \cdot \int \frac{\mathbf{v}(\mathbf{r}') n_0(\mathbf{r}') dV'}{|\mathbf{r}_n - \mathbf{r}'|}.$$

Die Größe \mathbf{v} , die hier unter dem Integral auftritt, genügt der Differentialgl. (10)
oder (11). Zeitlich periodische Lösungen von (11) haben, wie wir in III zeigten,
die Form

$$\mathbf{v} = e^{-2\pi i(\nu t - \mathfrak{U} \mathbf{r})} F_{\nu}(x y z),$$

wo die $F_{\nu}(x y z)$ periodische Funktionen im Kristall sind.

Die Frequenzen sind Funktionen des Ausbreitungsvektors \mathfrak{U} und sollen daher
mit $\nu_{\mathfrak{U}}$ bezeichnet werden. Die räumlichen Funktionen

$$\mathfrak{F}_{\nu_{\mathfrak{U}}} = e^{2\pi i \mathfrak{U} \mathbf{r}} \cdot F_{\nu_{\mathfrak{U}}}(x y z). \quad (20)$$

die der Differentialgl. (15) genügen, bezeichnen wir auch mit $\mathfrak{F}_{\mathfrak{U}}$. Für $F_{\nu_{\mathfrak{U}}}$ schreiben
wir kürzer $F_{\mathfrak{U}}$.

Wir entwickeln jetzt das Vektorfeld $m \cdot \mathbf{v}(x y z)$ nach den $\mathfrak{F}_{\mathfrak{U}}$:

$$m \mathbf{v} = \sum_{\mathfrak{U}} p_{\mathfrak{U}} \mathfrak{F}_{\mathfrak{U}}.$$

Ferner machen wir für \mathfrak{R}_n den bekannten Ansatz mit Hilfe von Normalkoordinaten:

$$\mathfrak{R}_n = \sum_q c_q \cdot e^{2\pi i q \cdot \Sigma n_i a_i}$$

wo $\sum_i n_i a_i + \mathbf{r}_0$ den Vektor der Ruhelage des n -ten Atoms bedeutet. c_q ist dabei
ein zeitabhängiger Vektor. Unter q verstehen wir die Gesamtheit der im Ionen-
gitter die ebenen Schallwellen beschreibenden Ausbreitungsvektoren. Setzen wir
noch

$$M \dot{c}_q = \mathfrak{P}_q,$$

wo M die Masse eines Ions ist, so wird die Wechselwirkungsenergie:

$$W_2 = \frac{e^2}{2c^2 m M} \cdot \sum_n \sum_q \sum_{\mathfrak{U}} p_{\mathfrak{U}} \mathfrak{P}_q e^{2\pi i q \cdot \Sigma n_i a_i} \int \frac{e^{2\pi i \mathfrak{U} \mathbf{r}'} F_{\mathfrak{U}}(\mathbf{r}') n_0(\mathbf{r}') dV'}{|\mathbf{r}_n - \mathbf{r}'|}$$

Hier beachten wir, daß

$$\mathbf{r}_n = \mathbf{r}_0 + \sum_i n_i \cdot \mathbf{a}_i$$

ist. Setzen wir noch

$$\mathbf{r}'' = \mathbf{r}' - \sum \mathbf{n}_i \cdot \mathbf{a}_i,$$

so ergibt sich wegen der Periodizität von $F_{\mathbb{G}}$ und n_0 :

$$W_2 = \frac{e^2}{2c^2 m M} \cdot \sum_n \sum_q \sum_{\mathbb{G}} p_{\mathbb{G}} \mathbb{P}_q e^{2\pi i (\mathbb{G} + q) \sum \mathbf{n}_i \mathbf{a}_i} \cdot \int \frac{e^{2\pi i \mathbb{G} \mathbf{r}''} F_{\mathbb{G}}(\mathbf{r}'') n_0(\mathbf{r}'') dV''}{|\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}''|}.$$

Da über alle q summiert wird und da zu jedem Wert von q auch der negative Wert $-q$ existiert, können wir in der Summe auch q durch $-q$ und \mathbb{P}_q durch \mathbb{P}_q^* ersetzen; so ergibt sich:

$$W_2 = \frac{e^2}{2c^2 m M} \cdot \sum_n \sum_q \sum_{\mathbb{G}} p_{\mathbb{G}} \mathbb{P}_q^* e^{2\pi i (\mathbb{G} - q) \sum \mathbf{n}_i \mathbf{a}_i} \int \frac{e^{2\pi i \mathbb{G} \mathbf{r}''} F_{\mathbb{G}}(\mathbf{r}'') n_0(\mathbf{r}'') dV''}{|\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}''|}.$$

Setzen wir hier zur Abkürzung:

$$\Phi_{\mathbb{G}} = \frac{e^2}{2c^2 m M} \cdot \int \frac{e^{2\pi i \mathbb{G} \mathbf{r}''} F_{\mathbb{G}}(\mathbf{r}'') n_0(\mathbf{r}'') dV''}{|\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}''|},$$

so können wir die Wechselwirkung zwischen Gitter und Plasma auch folgendermaßen schreiben:

$$W_2 = \sum_{\mathbb{G}} \sum_q p_{\mathbb{G}} \mathbb{P}_q^* \Phi_{\mathbb{G}} \sum_n e^{2\pi i (\mathbb{G} - q) \sum \mathbf{n}_i \mathbf{a}_i}.$$

Die Summe über die e -Funktionen können wir in guter Näherung, sofern der Kristall in jeder Raumrichtung eine beträchtliche Anzahl von Netzebenen aufweist, durch N , die Gesamtzahl der Atome ersetzen, sofern $\mathbb{G} = q$ ist, und durch Null sonst. Wir erhalten dann:

$$W_2 = N \cdot \sum p_{\mathbb{G}} \mathbb{P}_{\mathbb{G}}^* \Phi_{\mathbb{G}}.$$

Da W_2 reell ist, können wir dafür offenbar auch schreiben:

$$W_2 = \frac{N}{2} \{ \sum p_{\mathbb{G}} \mathbb{P}_{\mathbb{G}}^* \Phi_{\mathbb{G}} + p_{\mathbb{G}}^* \mathbb{P}_{\mathbb{G}} \Phi_{\mathbb{G}}^* \}. \quad (21)$$

Die Größen $p_{\mathbb{G}}$ und \mathbb{P}_q^* sind komplexe periodische Funktionen der Zeit. In quantentheoretischer Umdeutung ist die Größe $p_{\mathbb{G}}$ unmittelbar verknüpft mit dem Auftreten eines Anregungszustandes der Frequenz $\nu_{\mathbb{G}}$ im Elektronenplasma, während die Größe \mathbb{P}_q^* das Verschwinden eines Schallquanten der Frequenz $\tilde{\nu}$ aus dem Gitter bedeutet. Das Auftreten eines Produktgliedes $p_{\mathbb{G}} \mathbb{P}_{\mathbb{G}}^*$ bedeutet demgemäß, daß das Verschwinden eines Schallquanten immer nur simultan mit dem Erscheinen eines Anregungszustandes der Plasmaschwingungen und umgekehrt eintreten kann. Die Übereinstimmung des Ausbreitungsvektors einer Plasmaschwingung mit dem Ausbreitungsvektor eines Schallquanten ist die Folge des Impulserhaltungssatzes. Ebenso bedeutet ein Glied $p_{\mathbb{G}}^* \mathbb{P}_{\mathbb{G}}$ das Auftreten eines Schallquanten unter gleichzeitigem Verschwinden eines Anregungszustandes mit dem gleichen Ausbreitungsvektor im Plasma.

Die Gesamtenergie des Systems Plasma + Gitter setzt sich aus drei Teilen zusammen: Erstens aus der Eigenenergie des Plasmas. Sie ist gegeben durch:

$$E_1 = \sum_{\mathbb{G}} (n_{\mathbb{G}} + \frac{1}{2}) \hbar \nu_{\mathbb{G}}, \quad (22)$$

wo die $n_{\mathbb{G}}$ die Quantenzahlen der jeweiligen harmonischen Oszillatoren bedeuten. Zweitens aus der Eigenenergie des Ionengitters

$$E_2 = \sum_q (\sigma_q + \frac{1}{2}) \hbar \tilde{\nu}_q, \quad (23)$$

wo die ganzen Zahlen σ_q die Zahl der Schallquanten des durch den Ausbreitungsvektor q charakterisierten Zustandes sind. Die $\tilde{\nu}_q$ sind die Frequenzen der Gitterschwingungen. Der Zusammenhang zwischen den $\tilde{\nu}_q$ und dem Ausbreitungsvektor q ist ein durchaus anderer als der zwischen den Frequenzen $\nu_{\mathfrak{G}}$ der Plasmaschwingungen und deren Ausbreitungsvektor \mathfrak{G} . Drittens aus der Wechselwirkungsenergie W_2 aus Gl. (21).

Da wir mit den Ansätzen (22) und (23) als Variable des Systems Plasma + Gitter die Quantenzahlen $n_{\mathfrak{G}}$ und die Zahl der Schallquanten σ_q zugrunde gelegt haben, müssen wir W_2 als einen Operator einführen, der auf die $n_{\mathfrak{G}}$ und σ_q einwirkt. Wir setzen daher für die komplexen Funktionen $p_{\mathfrak{G}}, p_{\mathfrak{G}}^*, \mathfrak{P}_q, \mathfrak{P}_q^*$ die aus der Theorie der harmonischen Oszillatoren bekannten komplexen Matrizen

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} p_{\mathfrak{G}} n_{\mathfrak{G}} \\ p_{\mathfrak{G}}^* n_{\mathfrak{G}} \end{pmatrix} &= \sqrt{\frac{\hbar m \nu_{\mathfrak{G}}}{2}} \cdot \begin{pmatrix} \sqrt{n_{\mathfrak{G}} + 1} \delta_{n_{\mathfrak{G}}; n'_{\mathfrak{G}} - 1} \\ \sqrt{n_{\mathfrak{G}}} \delta_{n_{\mathfrak{G}}; n'_{\mathfrak{G}} + 1} \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} \mathfrak{P}_q \sigma_q \\ \mathfrak{P}_q^* \sigma_q \end{pmatrix} &= \sqrt{\frac{\hbar M \tilde{\nu}_q}{2}} \cdot \begin{pmatrix} \sqrt{\sigma_q + 1} \delta_{\sigma_q; \sigma'_q - 1} \\ \sqrt{\sigma_q} \delta_{\sigma_q; \sigma'_q + 1} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (24)$$

Wenn wir also $p_{\mathfrak{G}}$ auf eine Funktion ψ der $n_{\mathfrak{G}}$ wirken lassen, so verwandelt sich $\psi(\dots n_{\mathfrak{G}} \dots)$ in $\psi(\dots n_{\mathfrak{G}} + 1 \dots) \cdot \sqrt{\frac{\hbar m \nu_{\mathfrak{G}}}{2}} \cdot \sqrt{n_{\mathfrak{G}} + 1}$. Wenn diese Funktion ψ auch noch von der Zahl der Schallquanten σ_q abhängt, so wird diese Funktion $\psi(\dots n_{\mathfrak{G}} \dots, \dots \sigma_q \dots)$ durch Anwendung von \mathfrak{P}_q^* in $\psi(\dots n_{\mathfrak{G}} \dots, \dots \sigma_q - 1 \dots) \cdot \sqrt{\frac{\hbar M \tilde{\nu}_q}{2}} \cdot \sqrt{\sigma_q}$ verwandelt. Beide Operationen $p_{\mathfrak{G}}$ und \mathfrak{P}_q^* sind unabhängig voneinander und miteinander vertauschbar. Hintereinander angewandt, verwandeln sie $\psi(\dots n_{\mathfrak{G}} \dots, \dots \sigma_q \dots)$ in

$$\psi(\dots n_{\mathfrak{G}} + 1 \dots; \sigma_q - 1 \dots) \sqrt{n_{\mathfrak{G}} + 1} \sqrt{\sigma_q} \cdot \frac{\hbar}{2} \sqrt{m M \nu_{\mathfrak{G}} \tilde{\nu}_q}.$$

Entsprechend führt $p_{\mathfrak{G}}^* \mathfrak{P}_q$ eine Funktion $\psi(\dots n_{\mathfrak{G}} \dots, \dots \sigma_q \dots)$ in die Funktion $\psi(\dots n_{\mathfrak{G}} - 1 \dots; \sigma_q + 1 \dots) \sqrt{n_{\mathfrak{G}}} \sqrt{\sigma_q + 1} \frac{\hbar}{2} \sqrt{m M \nu_{\mathfrak{G}} \tilde{\nu}_q}$ über. Die Gesamtenergie des Systems Plasma + Gitter gibt daher zu folgender zeitabhängigen Schrödingerschen Differentialgleichung Anlaß:

$$\begin{aligned} & - \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial \psi}{\partial t} \\ &= (E_1 + E_2) \psi + \sqrt{m M} \cdot \frac{N \hbar}{4} \cdot \sum \sqrt{\nu_{\mathfrak{G}} \tilde{\nu}_q} \Phi_{\mathfrak{G}} \sqrt{n_{\mathfrak{G}} + 1} \sqrt{\sigma_q} \cdot \psi(\dots n_{\mathfrak{G}} + 1 \dots, \dots \sigma_q - 1 \dots) \\ &+ \sqrt{m M} \cdot \frac{N \hbar}{4} \cdot \sum \sqrt{\nu_{\mathfrak{G}} \tilde{\nu}_q} \Phi_{\mathfrak{G}}^* \sqrt{n_{\mathfrak{G}}} \sqrt{\sigma_q + 1} \psi(\dots n_{\mathfrak{G}} - 1 \dots, \dots \sigma_q + 1 \dots). \end{aligned} \quad (25)$$

Indem wir hier

$$\psi(\dots n_{\mathfrak{G}} \dots, \dots \sigma_{\mathfrak{G}} \dots) = e^{-\frac{2\pi i}{\hbar} (E_1 + E_2) t} \cdot \eta(\dots n_{\mathfrak{G}} \dots, \dots \sigma_{\mathfrak{G}} \dots)$$

setzen, ergibt sich:

$$\begin{aligned} \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial \eta(\dots n_{\mathbb{G}} \dots; \dots \sigma_{\mathbb{G}} \dots)}{\partial t} &= \frac{N\hbar}{4} \sqrt{mM} \sum \sqrt{v_{\mathbb{G}} \tilde{v}_{\mathbb{G}}} \Phi_{\mathbb{G}} \sqrt{n_{\mathbb{G}} + 1} \sqrt{\sigma_{\mathbb{G}}} e^{-2\pi i(v_{\mathbb{G}} - \tilde{v}_{\mathbb{G}})t} \\ &\quad \cdot \eta(\dots n_{\mathbb{G}} + 1 \dots; \dots \sigma_{\mathbb{G}} - 1 \dots) \\ &+ \frac{N\hbar}{4} \sqrt{mM} \sum \sqrt{v_{\mathbb{G}} \tilde{v}_{\mathbb{G}}} \Phi_{\mathbb{G}}^* \sqrt{n_{\mathbb{G}}} \sqrt{\sigma_{\mathbb{G}} + 1} e^{2\pi i(v_{\mathbb{G}} - \tilde{v}_{\mathbb{G}})t} \eta(\dots n_{\mathbb{G}} - 1 \dots; \dots \sigma_{\mathbb{G}} + 1 \dots) \end{aligned} \quad (26)$$

Wir wollen jetzt einen Zustand des Systems Plasma + Gitter betrachten, bei dem zur Zeit $t = 0$ ein einziges Schallquant im Gitter vorhanden ist, etwa das Quant mit dem Ausbreitungsvektor q . Dann ist also zum Zeitpunkt $t = 0$ nur die Größe $\eta(0000, \dots \sigma_q = 1 \dots)$ von Null verschieden, etwa gleich 1, während alle anderen η -Werte verschwinden. Die Differentialgleichung (26) liefert dann die η -Werte für spätere Zeiten. In der üblichen Näherung ergeben sich für $t > 0$ nur zwei η -Werte als von Null verschieden, nämlich

$$\begin{aligned} \eta(0000, 000 \sigma_q = 1000) &= 1 - \frac{\hbar N}{4} \Phi_q \sqrt{mM} v_q \tilde{v}_q \frac{e^{2\pi i(v_q - \tilde{v}_q)t} - 1}{v_q - \tilde{v}_q} \\ \eta(000 n_q = 1000, 000000) &= \frac{\hbar N}{4} \Phi_q^* \sqrt{mM} v_q \tilde{v}_q \frac{e^{-2\pi i(v_q - \tilde{v}_q)t} - 1}{v_q - \tilde{v}_q}. \end{aligned}$$

Alle übrigen η bleiben auch für $t > 0$ Null.

Da die $v_{\mathbb{G}}$ des Plasmas alle von der Größenordnung 10^{15} sind, die \tilde{v}_q des Gitters aber zwischen 0 und 10^{13} liegen, können die Resonanznenner niemals verschwinden. Daher sind die zeitlichen Mittelwerte der Quadrate der η gleich 1 bzw. gleich Null. Die große Differenz zwischen den Energiewerten des Plasmas einerseits und den Schallquanten des Gitters andererseits verhindert eine Übertragung von Energie vom Gitter auf das Plasma und auch umgekehrt.

Dies gilt allerdings nur in der Näherung der Einfachprozesse, die hier allein berücksichtigt sind. Vielfachprozesse, bei denen eine größere Zahl von Schallquanten (deren Zahl zwischen 10 und 100 liegen müßte) zusammen wirken, können allerdings eine schwache Koppelung geben. Diese müßten herangezogen werden, um zu verstehen, daß das Plasma bei endlichen und im allgemeinen sehr niedrigen Temperaturen schließlich doch in den energetisch höher liegenden Zustand der normalen Leitung übergeht. Bei einer solchen Betrachtung müßte allerdings auch noch die Gitterdehnung berücksichtigt werden, die ein neues, wenn auch sicher sehr schwaches Koppelungselement zwischen Gitter und Plasma darstellt, worauf wir schon früher hinwiesen. Es ist denkbar, daß diese Koppelung von der gleichen Größenordnung oder sogar größer ist als die Koppelung durch Vielfachprozesse.

Übrigens ist leicht einzusehen, daß auch der longitudinale Teil der Plasmaschwingungen praktisch vollständig vom Gitter entkoppelt ist. Um diesen Nachweis zu führen, hätte man von der elektrostatischen Wechselwirkung W_1 auszugehen. Auch hier kommt die Entkoppelung dadurch zustande, daß die Schallquanten zu klein sind, um die Anregungszustände der longitudinalen Plasmaschwingungen anzuregen.

§ 4. Die Wechselwirkung des stromführenden Plasmas mit dem Gitter

Wir hatten insbesondere in (I) gezeigt, daß das Frequenzspektrum des Plasmas von einer kleinsten Frequenz ν_0 bis zu einer Maximalfrequenz reicht und daß

dieses Gebiet zwar nicht lückenlos die möglichen Frequenzen des Plasmas darstellt, daß aber die möglichen Frequenzen innerhalb dieses Gebietes so dicht liegen, daß sie praktisch ein Kontinuum bilden. Die hierdurch charakterisierten Zustände können auf harmonische Ersatzoszillatoren abgebildet werden, wie in § 2 dieser Arbeit gezeigt wurde, und erklären, wenn man diese Ersatzoszillatoren quantisiert, das thermische Verhalten des Plasmas am absoluten Nullpunkt. Die in (I) eingeführte Annahme der räumlichen Konstanz der elektrischen Dichte n ist unwesentlich und muß, wie in (II) und (III) gezeigt wurde, aufgegeben werden. Die kleinstmögliche Frequenz ist dann nicht mehr durch die Langmuirsche Formel (I, 5), sondern als kleinster, von Null verschiedener Eigenwert einer Differentialgleichung vom Typus der Gl. (15) gegeben.

Schon wenn wir die Gleichungen (I, 4) für zeitlich periodische Zustände lösen, spielt der Zustand $\nu = 0$ eine besondere Rolle. Im allgemeinen kann man die Lösungen der Differentialgleichung

$$\Delta v - \frac{4\pi^2 n e^2}{c^2 \pi m} v = 0$$

mit räumlich konstantem n jeder beliebigen Randbedingung anpassen, und das heißt eben, daß die Eigenwertgleichung

$$\Delta v - \frac{4\pi^2}{c^2} \left(\frac{n e^2}{\pi m} - \nu^2 \right) v = 0$$

auch den Eigenwert $\nu = 0$ zuläßt.

Wenn nun n nicht mehr konstant ist, sondern durch unsere periodische Funktion $n_0(xyz)$ ersetzt wird, so ist nicht unbedingt sicher, daß die Lösungen der Gleichung

$$\Delta v - \frac{4\pi^2 n_0 e^2}{c^2 \pi m} \cdot v = 0$$

einer beliebigen Randbedingung angepaßt werden können. Trotzdem gelang es in (II) bei einem speziellen Fall zu zeigen, daß die Funktion

$$\mathfrak{B}_0 = e^{-2\pi\nu_0(x/c)} \cdot \mathfrak{B}_r$$

in guter Näherung eine Lösung der letztgenannten Differentialgleichung ist. Man wird aber wohl allgemein annehmen dürfen, daß zu beliebigen Randbedingungen, etwa zu

$$(\mathfrak{B}_0)_n = 0 \quad (\text{rot } \mathfrak{B}_0)_t = 0$$

stetige Lösungen der Differentialgleichung

$$\text{rot rot } \mathfrak{B}_0 + \frac{4\pi^2 n_0 e^2}{c^2 \pi m} \cdot \mathfrak{B}_0 = 0 \quad (27)$$

existieren.

Da für zeitlich konstante Zustände $\mathfrak{E} = 0$ ist, so folgt aus der Gl. (2) und aus dem Ansatz

$$v = q_0 \mathfrak{B}_0$$

$$E = \frac{m}{2} q_0^2 \int \mathfrak{B}_0^2 n_0 dV + \frac{q_0^2 m^2 c^2}{8\pi e^2} \int (\text{rot } \mathfrak{B}_0)^2 dV.$$

Das letztere Integral läßt sich nach dem Gaußschen Satz wieder umformen in

$$q_0^2 \frac{m^2 c^2}{8\pi e^2} \int \mathfrak{B}_0 \text{ rot rot } \mathfrak{B}_0 dV$$

und dies Integral ergibt wegen (27)

$$-\frac{m}{2} q_0^2 \int \mathfrak{B}_0^2 n_0 dV.$$

Die Eigenenergie dieser Dauerstromzustände ist daher Null.

Allerdings darf bei diesem Ergebnis nicht übersehen werden, daß es hervorgerufen wird durch die Wahl der sehr speziellen Randbedingungen, insbesondere durch die Bedingung, daß die tangentialen Komponenten von $\text{rot } \mathfrak{B}_0$ verschwinden sollen. Diese Bedingungen werden nicht immer zutreffen und daher durch andere Bedingungen zu ersetzen sein, die wir nicht im einzelnen formulieren wollen, da sie sehr stark von den äußeren Umständen, etwa der Größe und der Art der angelegten Felder abhängen, während die Bedingung $(\mathfrak{B}_0)_n = 0$ wohl allgemein erhalten bleiben kann, sofern der Supraleiter an einen Isolator grenzt. Die Folge ist also, daß die Gesamtenergie jetzt gegeben wird durch den Ausdruck

$$E = q_0^2 \frac{m^2 c^2}{8\pi e^2} \cdot A_0, \quad (28)$$

wo A_0 , eine nur noch von der Oberfläche des Supraleiters und den Randbedingungen auf dieser abhängende Größe, gegeben ist durch das Oberflächenintegral:

$$A_0 = \int (\mathfrak{B}_0 \times \text{rot } \mathfrak{B}_0)_n dS.$$

Wenn wir jetzt die Störung dieses Stromzustandes des Plasmas durch die Gitterschwingungen berechnen wollen, brauchen wir die Wechselwirkungsenergie zwischen Plasma und Gitter. Diese ist wiederum durch Gl. (18) gegeben, wobei wir \mathfrak{J} aus Gl. (19) entnehmen und für j den Ansatz

$$j = -n_0 e \chi_0 \cdot \mathfrak{B}_0$$

machen. \mathfrak{B}_0 ist im Gegensatz zu den im vorigen Paragraphen eingeführten Funktionen $F_{\mathfrak{G}}$ nicht mehr als eine periodische Funktion mit der Periodizität des Gitters anzusehen. Die Eigenschaften von \mathfrak{B}_0 werden in hohem Maße von den Randbedingungen, d. h. also von den äußeren experimentellen Bedingungen, abhängen. Für W_2 ergibt sich somit:

$$W_2 = \frac{e^2}{2c^2 m M} \cdot m \chi_0 \sum_{qn} \mathfrak{P}_q e^{2\pi i q \sum n_i a_i} \int \frac{n_0(r') \mathfrak{B}_0(r') dV'}{|r_n - r'|}$$

oder mit der Abkürzung

$$\Theta_q = \frac{e^2}{2c^2 m M} \cdot \sum_n e^{2\pi i q \sum n_i a_i} \int \frac{n_0(r') \mathfrak{B}_0(r') dV'}{|r_n - r'|}$$

$$W_2 = m \chi_0 \sum_q \mathfrak{P}_q \Theta_q = \frac{m \chi_0}{2} \cdot \left\{ \sum_q \mathfrak{P}_q \Theta_q + \sum_q \mathfrak{P}_q^* \Theta_q^* \right\}.$$

Die Gesamtenergie des den Dauerstrom tragenden Plasmas und des Gitters ist jetzt gegeben durch

$$H = (m \chi_0)^2 \frac{c^2 A_0}{8\pi e^2} + \frac{m \chi_0}{2} \sum_q \{ \mathfrak{P}_q \Theta_q + \mathfrak{P}_q^* \Theta_q^* \} + E_2.$$

Um jetzt zur Quantentheorie überzugehen, haben wir erstens für \mathfrak{P}_q und \mathfrak{P}_q^* die Matrizen aus Gl. (24) und für E_2 den Ausdruck Gl. (23) zu setzen.

Zweitens werden wir χ_0 durch eine Matrix ersetzen, von der wir annehmen wollen, daß sie hermiteisch sei. Darüber hinaus dürfen wir dann von χ_0 voraussetzen, daß sie auf Hauptachsen transformiert vorliegt. Ersetzen wir also die Energie (28) durch die Diagonalmatrix

$$E_1 = \{E' \delta_{E'E''}\},$$

so wird offenbar

$$m \chi_0 = \frac{2\pi e}{c} \sqrt{\frac{2}{\pi A_0}} \sqrt{E'} \delta_{E'E''}$$

und die Gesamtenergie hat, wenn wir noch zur Abkürzung

$$\tilde{\Theta}_q = \frac{\pi e}{c} \sqrt{\frac{\hbar M}{\pi A_0}} \cdot \Theta_q$$

schreiben, die folgende Form:

$$H = E' \delta_{E'E''} + \sqrt{E'} \delta_{E'E''} \cdot \sum_q \sqrt{\tilde{\nu}_q} \{ \tilde{\Theta}_q \sqrt{\sigma_q + 1} \delta_{\sigma_q, \sigma'_q - 1} + \tilde{\Theta}_q^* \sqrt{\sigma_q} \delta_{\sigma_q, \sigma'_q + 1} \} \\ + \sum (\sigma_q + \frac{1}{2}) \hbar \tilde{\nu}_q.$$

Die Matrix gibt zu folgender Schrödingerschen Differentialgleichung Anlaß:

$$-\frac{\hbar}{2\pi i} \cdot \frac{\partial \psi}{\partial t} = (E' + \sum (\sigma_q + \frac{1}{2}) \hbar \tilde{\nu}_q) \psi \\ + \sqrt{E'} \sum \sqrt{\tilde{\nu}_q} \tilde{\Theta}_q \sqrt{\sigma_q + 1} \psi(E'_1 \dots \sigma_q + 1 \dots) \\ + E' \sum \sqrt{\tilde{\nu}_q} \tilde{\Theta}_q^* \sqrt{\sigma_q} \psi(E' \dots, \sigma_q - 1 \dots).$$

Diese Differentialgleichung geht durch den Ansatz

$$\psi(E', \dots \sigma_q \dots) = e^{-\frac{2\pi i}{\hbar} (E' + \sum (\sigma_q + \frac{1}{2}) \hbar \tilde{\nu}_q) t} \eta(E', \dots \sigma_q \dots)$$

in

$$-\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial \eta(E', \dots \sigma_q \dots)}{\partial t} = \sqrt{E'} \sum \sqrt{\tilde{\nu}_q} \cdot \tilde{\Theta}_q \sqrt{\sigma_q + 1} e^{2\pi i \tilde{\nu}_q t} \eta(E', \dots \sigma_q + 1 \dots) \\ + \sqrt{E'} \sum \sqrt{\tilde{\nu}_q} \tilde{\Theta}_q^* \sqrt{\sigma_q} e^{-2\pi i \tilde{\nu}_q t} \eta(E' \dots \sigma_q - 1 \dots).$$

über. Hier machen wir nun die Annahme, daß für $t = 0$ die Größe

$$\eta(E', 0000 \dots 0) = 1$$

und alle anderen Größen gleich Null sind. Diese Größenwerte setzen wir in der rechten Seite der Gleichung ein und erhalten so durch einfache Integration die Werte der $\eta(E' \dots \sigma_q = 1 \dots)$ für $t > 0$:

$$\eta(E'; 00 \dots \sigma_q = 1 \dots 0) = \sqrt{E'} \sqrt{\tilde{\nu}_q} \tilde{\Theta}_q^* \frac{e^{2\pi i \tilde{\nu}_q t} - 1}{2\pi i \tilde{\nu}_q}.$$

Wie man sieht, verschwinden die zeitlichen Mittelwerte dieser Größen immer und es ist damit gezeigt, daß eine Anregung der Gitterschwingungen aus der Energie des Suprastromes nicht stattfinden kann. Der Grund für diese Erscheinung

ist im wesentlichen der gleiche wie der für das Phänomen, daß in der Quantentheorie die Energie der geradlinig-gleichförmigen Bewegung nicht in Lichtquanten umgewandelt wird. Formal kommt dies dadurch zum Ausdruck, daß die Eigenenergie der geradlinig-gleichförmigen Bewegung und die Wechselwirkungsenergie mit dem elektromagnetischen Felde beide die gleiche die Bewegung beschreibende Größe und außer den das elektromagnetische Feld beschreibenden Koordinaten nur diese Größe (nämlich den Teilchenimpuls) enthält. Diese Größe kann daher als auf Diagonalforn vorliegend angesehen werden, da man die Vertauschbarkeit dieser Größe mit den Feldgrößen als trivial hinnehmen kann. Genau so ist es bei der Supraleitung.

Allerdings darf man nicht annehmen, daß das Plasma gar keine Koppelung mit dem Gitter besitzt. Für die longitudinalen Plasmazustände wäre dies jedenfalls nicht richtig. Denn für die longitudinalen Plasmazustände müßten wir als Wechselwirkung mit dem Gitter die im Paragraphen 3 dieser Arbeit angegebene Größe W_1 benutzen. Durch die in ihr enthaltene elektrische Dichte ρ der longitudinalen Plasmavorgänge, die mit $-e \cdot \text{div} (n_0 \hat{s})$ identisch ist, tritt neben dem Strom j auch noch die Verschiebung \hat{s} in die Wechselwirkungsenergie ein. Beim Übergang zur Quantentheorie würde man zu beachten haben, daß beide Größen nicht mehr als vertauschbar angesehen werden dürfen. Diese Tatsache hat bereits zur Folge, daß bei Lösung der Schrödingergleichung für das Gesamtsystem analog zur Gl. (29) die bekannten Resonanznenner auftreten, die bei Erfüllung des Energiesatzes zu Anregungen Anlaß geben. Die Aufteilung des Plasmas in einen divergenz- und einen rotationsfreien Anteil, von denen nur der erstere nach unserer Auffassung der Supraleitung entsprechen soll, bewährt sich also auch in dem Sinne, daß nur für ihn ein ungestörter Suprastrom existiert.

Berlin-Buch, Institut für Festkörperforschung der Deutschen Akademie der Wissenschaften und Berlin, Institut für theoretische Physik und II. Physikalisches Institut der Humboldt-Universität.

(Bei der Redaktion eingegangen am 27. Juli 1949.)

I
proz
sche
festg
der
in ei
die l
gege
trach
Lor
rate,
gleich
liche
ganz
durch
Vora
lösch
des e
wo n
urspr
nicht
diese
(well
Krist
tielle
äußer
Lösun
besch
misch
diese
sechs
tung
wahr
hand
das S

An

Das Herkunfts- und Stoßzeitproblem in der Elektronentheorie der Festleiter

Von Walter Schottky

Max v. Laue zum 70. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht

Die Frage, warum bei einer korrekten Behandlung der elektronischen Stoßprozesse in Festleitern der Begriff der Stoßzeit oder freien Weglänge zu versagen scheint, bildet den Ausgangspunkt der folgenden Betrachtungen. Es wird zunächst festgestellt (§ 2), daß dieser Begriff nicht versagt, wenn man die „Entstehungsrate“ der Elektronen als gegeben ansehen darf; das weitere Schicksal jeder durch Stoß in einem Volumelement neu entstandenen Elektronengruppe ist in der Tat durch die Bewegungsgesetze und exakt bestimmbare Stoßzeiten (oder freie Weglängen) gegeben. Man kann dann sowohl mit Hilfe einer der Riecke-Drudeschen Betrachtungsweise verwandten allgemeinen Herkunftssynthese wie auch mittels der Lorentz-Boltzmann-Gleichung (§ 3) die gestörte Verteilung aus der Entstehungsrate, den Kraftgesetzen und derartigen Stoßzeiten bestimmen; die Bestimmungsgleichungen der Herkunftssynthese erweisen sich hierbei als räumliche oder zeitliche Integrale über raumzeitliche Partikularlösungen der L.B.-Gleichung. Das ganze Verfahren hat aber nur dann einen Sinn, wenn die Entstehungsrate als durch die ungestörte Verteilung bestimmt angesehen werden kann (§ 4); diese Voraussetzung ist sowohl durch die Drudesche Annahme der „erinnerungslöschenden Stöße“ wie in dem von H. A. Lorentz vorzugsweise behandelten Fall des elastischen Kugelstoßes gegeben (thermische Entstehungsrate). In allen Fällen, wo nach dem Stoß einer Elektronengruppe im Mittel noch eine Erinnerung an den ursprünglichen Bewegungszustand zurückbleibt, ist jedoch die Entstehungsrate nicht thermisch, sondern hängt ihrerseits von der gestörten Verteilung ab. In diesem Fall lassen sich aber ebenfalls unter ganz allgemeinen Annahmen über die (wellenmechanisch bestimmte) Dynamik der Elektronen, auch der anisotropen Kristalle, sechs für die Lösung des Problems in 1. Näherung maßgebende „partielle Abklingzeiten“ $\tau_{x1} \dots \tau_{x2}$ angeben, die die gestörte Verteilung aus den äußeren Störungsursachen eindeutig zu berechnen gestatten (§ 5). An Hand dieser Lösung (die sich in der vorliegenden Arbeit auf den Fall der Boltzmannstatistik beschränkt) werden zunächst die Zusatzglieder ermittelt, die gegenüber der thermischen Entstehungsrate auftreten (§ 6), und es wird gezeigt, daß sich auch in diesem Fall eine nur durch die ungestörte Verteilung, außerdem aber durch die sechs Abklingzeiten bestimmte „quasithermische Entstehungsrate“ in die Betrachtung einführen läßt, wobei allerdings bei der Berechnung der Verlustprozesse die wahren Stoßzeiten ebenfalls durch diese Abklingzeiten ersetzt werden müssen. Es handelt sich hierbei jedoch nur um eine Anschauungshilfe; in Wirklichkeit muß das Störungsproblem mittels der stationären L.B.-Gleichung durch Lösung von

Funktionalgleichungen bewältigt werden (§ 7). Eine Vereinfachung gegenüber der bisherigen Methode besteht hierbei darin, daß man diese Funktionalgleichungen nicht für die gestörte Verteilungsfunktion, sondern für die erwähnten sechs Abklingzeiten aufstellt (§ 8); diese Abklingzeiten werden so durch die Stoßwahrscheinlichkeiten und die Zusammenhänge zwischen Energie, Impuls und Geschwindigkeit der Elektronen vollständig bestimmt, wenn auch nur mittels einer Fredholm'schen Integralgleichung. Im Schlußkapitel (§ 9) wird auf symmetriebedingte Verminderungen in der Zahl der maßgebenden partiellen Abklingzeiten und auf weitere noch zu behandelnde Probleme hingewiesen.

Als ich im Sommer 1947 vor der Aufgabe stand, in Erlangen vor mittleren Semestern ein Kolleg über die Elektronentheorie der Halbleiter zu lesen, machte mir die Darstellung des Übergangs von der Drudeschen zur Lorentz-Boltzmann'schen Theorie und anschließend die allgemeine Formulierung des Stoßzeit-(Weglängen-)Begriffes unerwartete Schwierigkeiten, die auch durch das Studium der neueren Literatur nicht vollständig behoben wurden. Da ich auch nachträglich auf das Problem noch einiges Nachdenken verwandt habe, hoffe ich, den an elektrischen Leitungsvorgängen interessierten Fachkollegen einen Dienst zu erweisen, wenn ich diesen Fragenkomplex hier einmal im Zusammenhang behandle. Es scheint dabei nicht nur wegen der Anwendung auf Halbleiterelektronen, sondern auch im Interesse der allgemeinen Anschaulichkeit zweckmäßig, zunächst von den durch die Fermistatistik bedingten Komplikationen abzusehen; es zeigt sich übrigens hinterher, daß die Einbeziehung dieser Effekte keine allzu großen Schwierigkeiten macht, wenn man sich über die vereinfachte Theorie klar geworden ist.

§ 1. Voraussetzung und Aufgabestellung

Die Betrachtung beschränkt sich in diesem wie in den folgenden Abschnitten auf die Voraussetzungen der „Stoßtheorie“; es wird angenommen, daß die Elektronen (oder Defektelektronen), die für die elektrischen Ströme und die elektronischen Wärmeeffekte maßgebend sind, eine stetige Beeinflussung ihrer Geschwindigkeit nach Größe und Richtung nur durch makroskopische äußere Kräfte erfahren und sich beim Fehlen solcher Kräfte geradlinig durch den Festleiter, der als geordneter Kristall vorgestellt wird, fortbewegen. Eine Unterbrechung dieser stetigen Bewegung soll nur durch „unendlich kurzzeitige“ Zusammenstöße mit der Materie des Kristallgitters erfolgen; die Zusammenstöße werfen das Elektron in eine diskret abweichende Richtung, wobei im allgemeinen Fall auch, durch Energieaustausch mit der Materie, eine Änderung des Geschwindigkeitsbetrages erfolgen kann.

Die Aufgabe, die Voraussetzungen dieser Grundannahme und die Möglichkeit von Theorien mit stetiger Ablenkung durch die Materie zu prüfen, bleibt außerhalb des Rahmens unserer Betrachtung. Wichtig ist, daß die skizzierten Grundannahmen unabhängig davon sind, ob man die Elektronen als Korpuskeln oder als Wellen betrachtet; auch Elektronenwellen können einerseits durch äußere Kräfte stetig abgelenkt, andererseits durch kurzdauernde Stöße unstetig in Wellen anderer Geschwindigkeit und Richtung umorientiert werden. Für die Anschauung ist aber zunächst das Korpuskelbild vorzuziehen, wobei wir nichts anderes zu tun brauchen, als die Wellenzahl der Elektronen durch eine mit ihr proportionale Impulsgröße zu ersetzen.

Eine weitere vereinfachende Voraussetzung soll und darf aber noch gemacht werden, weil die zu behandelnde Problematik gerade auch in diesem einfachsten Fall zutage tritt. Es wird angenommen, daß die, durch Verunreinigungen oder durch die thermische Wärmebewegung des Kristallisators bedingten Störungen, die sich dem freien Flug der Elektronen als ablenkende und energiewaustauschende Hindernisse entgegenstellen, ihrerseits durch die stoßenden Elektronen nicht merklich aus ihrem durchschnittlichen thermischen Gleichgewichtszustand herausgeworfen werden, so daß also die Stoßwahrscheinlichkeit für jedes einzelne Elektron von der Störung unabhängig ist (Blochsche Näherung). Daß die Stöße der Elektronen untereinander vernachlässigt werden, liegt in derselben Linie.

Man ist nun versucht, zu glauben, daß unter diesen vereinfachenden Voraussetzungen das Stoßproblem recht leicht zu übersehen ist. Alle Fragen, die die elektrische Strom- und Wärmeleitfähigkeit, das Auftreten von Diffusions- und Thermostromen, die Bestimmung von elektromotorischen Kräften im Konzentrations- und Temperaturgefälle und den Einfluß von Magnetfeldern auf alle diese Effekte betreffen, sind ja im Prinzip dann gelöst, wenn man die gegen den störungsfreien Zustand abgeänderte Verteilungsfunktion f der Elektronen im Lagen- und Geschwindigkeitsraum festgestellt hat, die sich unter dem Einfluß der Störung ausgebildet. Wir wollen übrigens statt des Lagen-Geschwindigkeitsraumes einen Lagen-Impulsraum zugrunde legen; nur mit x, y, z, p_x, p_y, p_z als Zustandsgrößen des einzelnen Elektrons ist eine einfache und allgemeine Formulierung aller Stoßbilanzgleichungen möglich, wenn man die Fälle, in denen sich die Elektronen nicht wie freie Korpuskeln, sondern eben wie Elektronenwellen beliebiger Wellenzahl in einem beliebigen (auch anisotropen) Kristall verhalten, mit in die Betrachtung einfügen will. Die Zahl der Elektronen, die sich in einem bestimmten Volumenelement $dx dy dz = dV$ und einem bestimmten Impulsintervall $dp_x dp_y dp_z = dA$ befinden, setzen wir also gleich:

$$f dV dA.$$

Schließen wir Vorgänge, bei denen sich die Störungsursache mit optischen Frequenzen verändert, von der Betrachtung aus, so haben wir es durchweg mit stationären oder wenigstens quasistationären Problemen zu tun, bei denen $\frac{\partial f}{\partial t} = 0$ oder, was auf dasselbe hinausläuft, klein gegen f/τ ist, wobei τ eine Zeit von der Größenordnung der mittleren Stoßzeiten (ca. 10^{-13} sec) bedeutet. Trotzdem kann es zweckmäßig sein, die Bestimmung von $\frac{\partial f}{\partial t}$ als Ausgangspunkt zu wählen; kann man $\frac{\partial f}{\partial t}$ durch die f -Verteilung zur Zeit t und die Störungsgrößen (z. B. äußere Kräfte) ausdrücken, so folgt ja daraus für den stationären Zustand der Zusammenhang zwischen der gesuchten f -Verteilung und der Störung.

§ 2. Die Bestimmung der gestörten Verteilung durch die Herkunftssynthese.

Für die Bestimmung der gestörten stationären f -Verteilung sind zwei anscheinend recht verschiedenartige Verfahren möglich, die wir mit den Namen Riecke-Drude und Boltzmann-Lorentz verbinden. Der Riecke-Drudesche Gedankengang, wenn wir ihn von allen zufälligen und vereinfachenden Spezialisierungen befreien, kann allgemein als die Methode der „Herkunftssynthese“ bezeichnet werden. Man geht davon aus, daß jedes zu einer bestimmten Zeit t_1 in einem

Element $dV_1 dA_1$ vorhandene Elektron zu irgendeinem früheren Zeitpunkt t_s (Zeit des letzten Zusammenstoßes), $t_s < t_1$, in einem anderen Element $dV_s dA_s$ „entstanden“ ist. Werden die Elemente $dV_1 dA_1$ und das dazugehörige Entstehungselement $dV_s dA_s$ nicht mathematisch, sondern nur physikalisch unendlich klein angenommen, so wird während einer Zeit dt_s (die ebenfalls nur physikalisch unendlich klein sein soll) eine ganze Gruppe von Teilchen im Element dV_s neu entstanden sein, deren p -Werte (Impuls nach Größe und Richtung) im Bereich dA_s liegen; der Impuls der Teilchen dieser Gruppe vor dem in $dV_s dA_s$ stattgehabten Zusammenstoß kann hierbei selbstverständlich ganz verschieden gewesen sein, ebenso, im allgemeinen Fall, ihre Energie. Bezeichnen wir die Gesamtzahl der in der Zeit dt_s in $dV_s dA_s$ neu entstandenen Teilchen dieser Gruppe mit $a_s dt_s dV_s dA_s$, so ist a_s diejenige Größe, die wir als „Entstehungsrate“ der Elektronen pro Zeit-Volum- und Impulseinheit zu bezeichnen haben. a_s , das wir, wenn wir uns nicht auf ein bestimmtes $dt_s dV_s dA_s$ beziehen, allgemein mit a bezeichnen, hängt davon ab, wie sich die Teilchen in den Volumelementen über die verschiedenen Impuls-werte (von $-\infty$ bis $+\infty$) verteilen, und kann natürlich außerdem vom Ort abhängen; nur sofern die Verteilungsfunktion f durch die äußeren Störungen beeinflusst wird, ist a auch von den äußeren Störungen abhängig. Wir haben also:

$$\text{Entstehungsrate} = a = a(x, y, z, p; f\text{-Verteilung in } dV). \quad (1)$$

Die betrachtete Teilchengruppe fliegt nun unter dem Einfluß ihrer Eigenbewegung und der diese Bewegung beeinflussenden Kräfte durch den Kristall, wobei die beschriebene raumzeitliche Bahn durch die Kraftgesetze

$$\frac{dp_x}{dt} = F_x, \quad \frac{dp_y}{dt} = F_y, \quad \frac{dp_z}{dt} = F_z \quad (2)$$

gegeben ist. Die Kräfte F sind bei elektrischen Feldern für alle Teilchen gleich, bei magnetischen Feldern hängen sie von ihrer Geschwindigkeit ab¹⁾.

Während ihres Fluges erfährt die betrachtete Gruppe aber neue Zusammenstöße, die die Teilchen aus ihrer Gruppe herauswerfen und als neu „entstehende“ Teilchen in einer anderen Gruppe auftreten lassen. Da die hierbei an anderer Stelle mit anderen $p = p'$ auftretenden Teilchen bei der später vorzunehmenden Synthese innerhalb anderer Elemente $dV'_s dA'_s$ selbständig erfaßt werden, brauchen wir uns um ihr weiteres Schicksal nicht zu kümmern. Für die während ihres Fluges ins Auge gefaßte Teilchengruppe, deren Anfangsbestand wir mit N_s bezeichnen:

$$N_{s0} = a_s dt_s dV_s dA_s,$$

gilt jedoch unter unseren Voraussetzungen ein Abklinggesetz, das die Zahl der sekundlich durch Zusammenstöße „verschwindenden“ Teilchen proportional der jeweils noch vorhandenen Anzahl N_s setzt:

$$\frac{dN_s}{dt} = -\frac{N_s}{t_0}. \quad (4)$$

Hierbei ist die Proportionalitätskonstante, die wir in der Form $1/t_0$ geschrieben haben, ein Faktor von der Dimension einer reziproken Zeit, der nach unseren Voraussetzungen allein von der Zahl und Art der Stoßhindernisse und den Stoßgesetzen, aber überhaupt nicht von der Art der Störung abhängig ist. Wohl aber

¹⁾ Der Zusammenhang zwischen p_x, p_y, p_z und u, v, w ist hierbei allgemein durch Gl. (12), § 3, gegeben.

kann die „Teilchenabklingzeit“ t_0 , die wir auch abgekürzt als „Stoßzeit“ bezeichnen, von der Größe des Impulses p der betrachteten Teilchen abhängen und überdies bei Kristallen auch von der Orientierung der p -Richtung zu den Kristallachsen. p , und damit t_0 , kann während des Fluges variieren.

Wir vermerken hier sogleich noch, daß t_0 nicht nur die Abklingzeit der in (4) betrachteten Teilchenmenge, sondern zugleich die Abklingzeit der auf denselben (x, y, z, p) -Wert bezogenen Verteilungsdichte f ist, soweit deren Abklingung durch Stöße in Frage kommt. Nach dem Liouvilleschen Satz ist nämlich das Produkt $dV dA$, das die Teilchengruppe N_s umschließt, während des Fluges konstant gleich $dV_s dA_s$. Das Abklinggesetz (4) gilt also auch für die in dem bewegten $dV dA$ enthaltene Verteilungsdichte, soweit sie von dem Element $dV_s dA_s dt_s$ herrührt; da sich aber dieser Beitrag von den gleichzeitig in dem bewegten Element $dV dA$ vorhandenen Beiträgen anderswo entstandener Teilchengruppen (s. v. u.) nur durch seine Menge, nicht durch seine Eigenschaften unterscheidet, bedeutet t_0 auch die Stoßabklingzeit der gesamten Verteilungsdichte $f(p, x, y, z)$ an der betreffenden Stelle. Es gilt also:

$$\left(\frac{df}{dt}\right)_{\text{Stoßverlust}} = -\frac{f}{t_0}. \quad (5)$$

Wir sind auf diese Weise zu der zweiten für die Stoßbilanz maßgebenden Fundamentalgröße gelangt, die wir auch als „Verlustrate“ b bezeichnen. Sehen wir, was ohne Einfluß auf das Wesentliche unserer Überlegungen ist, von lokalen Verschiedenheiten innerhalb des Kristalls, die nicht durch Änderungen der Elektronenkonzentration oder der Temperatur hervorgerufen sind, ab, so ist übrigens t_0 , das ja von der Elektronenverteilung unabhängig sein soll, höchstens noch von der Ortstemperatur T abhängig. Wir können also schreiben:

$$\text{Verlustrate } b = \frac{f(x, y, z, p)}{t_0(p, T)}. \quad (6)$$

Wir kehren nun zu der Betrachtung der Schicksale unseres „fliegenden Klassenzimmers“ zurück, das, wie wir sahen, zwar nicht notwendig sein Raumvolum dV und Impulsvolum dA , wohl aber sein Lagen-Impulsvolum $dV dA$ während des Fluges beibehält. Nach einer gewissen Zeit $t_1 - t_s$ ist dieses Volum voraussetzungsgemäß am Ort x_1, y_1, z_1 des Volums dV_1 angekommen und hat hierbei, da wir dA_s entsprechend gewählt zu denken haben, das Impulsvolum dA_1 angenommen. Aus der Entstehungsrate (1) (angewandt auf $dV_s dA_s dt_s$) und den Stoßverlusten (4) können wir, da uns die mechanischen Bewegungsgleichungen (2) die Länge der Zeitelemente bestimmen lassen, während deren die Teilchen irgendwelche (für den Wert von t_0 maßgebende) Zwischenimpulsweite zwischen p_s und p_1 angenommen haben, die resultierende Menge von Teilchen bestimmen, die mit dem Herkunftsort x_s, y_s, z_s und mit dem Endimpuls p_1 , in x_1, y_1, z_1 ankommen; diese Teilchen liefern einen ganz bestimmten Beitrag zu der Teilchendichte f_1 eines bestimmten Impulsbereichs im Element $dV_1 dA_1$.

Machen wir uns nun klar, daß alle zur Zeit t_1 in $dV_1 dA_1$ vorhandenen Teilchen an irgendeinem Ort zu irgendeiner Zeit entstanden sein müssen, so gewinnen wir offenbar die Gesamtdichte f_1 für jeden Wert von p_1 , indem wir über alle Herkunftsbeiträge integrieren. Dabei kann die Synthese aller zur Zeit t_1 in dV_1 vorhandenen Teilchen in 2 verschiedenen Arten erfolgen. Man kann alle diese Teilchen entweder

in Gruppen zusammenfassen, die den gleichen Anfangsimpuls p_s besessen haben; dann ist das p_i dieser einheitlichen p_s -Gruppe wegen des verschieden langen Weges und der entsprechend verschiedenartigen Beschleunigung, die die Teilchen auf diesem Wege erfahren haben, verschieden. Diese Gruppierung liegt implizit den Drudischen Überlegungen zugrunde. Wesentlich einfacher und übersichtlicher ist es aber, wenn man solche Entstehungsgruppen zusammenfaßt, die zur Zeit t_i in dV_i auch in dem gleichen Impulsintervall dA_i liegen; dann muß der Entstehungsimpuls p_s für die verschiedenen Herkunftsbeiträge verschieden angenommen werden. Und zwar sieht man leicht ein, daß die verschiedenen Entstehungs-orte und Entstehungszeiten, die alle zur Zeit t_i zu dem gleichen Intervall $dV_i dA_i$ führen, auf der Bahn angeordnet sind, die das Element $dV dA$ auf einer von der Zeit t_i an angetretenen „Reise in die Vergangenheit“ (unter dem Einfluß der während dieser Reise gemäß unserer quasi-Stationaritätsannahme konstant anzunehmenden Kräfte) zurückgelegt haben würde. So sind durch die äußeren Kräfte und die Bewegungsgesetze alle Herkunftselemente $dV_s dA_s$ in ganz bestimmter Weise dem Element $dV_i dA_i$ raumzeitlich zugeordnet, ebenso entspricht einer räumlichen Verschiebung des Herkunftselements dV_s längs dieser Bahn ein ganz bestimmtes Zeitelement dt_s , nämlich das, in welchem diese räumliche Verschiebung zurückgelegt wird.

Die quantitative Ausführung dieser Überlegungen soll bei Gelegenheit an anderer Stelle gegeben werden und interessiert uns hier nicht; es genügt, festzustellen, daß auf diese Weise eine vollständige Bestimmung der durch äußere Kräfte oder durch räumliche Konzentrations- oder Temperaturinhomogenitäten bedingten Störungsverteilung f möglich geworden ist, sobald man 3 Bestimmungselemente des Vorgangs kennt: die Entstehungsrate a (an allen Stellen des Raumes für alle dem Zeitpunkt t_i vorangegangenen Zeitpunkte, für alle Impulsbereiche), das Gesetz der Verlustrate, also die Stoßzeit t_0 , in Abhängigkeit von p und T , und die mechanischen Gesetze (2), nach denen die Teilchen unter der Wirkung der äußeren Kräfte abgelenkt werden.

Der Zusammenhang dieser allgemeinen Methode der Herkunftssynthese mit den speziellen Riecke-Drudischen Vorstellungen wird uns im übernächsten Abschnitt beschäftigen.

§ 3. Die Bestimmung der gestörten Verteilung aus der Lorentz-Boltzmann-Gleichung

Die Lorentz-Boltzmann-Gleichung (L.B.-Gleichung) läßt sich bei Zugrundelegung eines Lagen-Impulsraumes in der einfachen Form schreiben:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = a - b - \text{div } \mathfrak{S}, \quad (7)$$

wobei \mathfrak{S} den Vektor der Teilchenströmung im sechsdimensionalen Lagen-Impuls-Raum und div die entsprechende sechsdimensionale Divergenz bedeutet.

Wir erkennen, daß auch hier, wenn nicht f selbst, so doch $\frac{\partial f}{\partial t}$ durch dieselben Bestimmungselemente gegeben ist, die wir bei der Herkunftssynthese zugrunde legen mußten: die Entstehungsrate a , die Verlustrate b und schließlich durch das Glied $\text{div } \mathfrak{S}$, das, wie wir sehen werden, durch die Werte der äußeren Störungsparameter und die Kraftgesetze bestimmt ist; allerdings tritt nach Gl. (10) in diesem Glied zunächst auch noch der räumliche Gradient der gesuchten Funktion f

in dem betrachteten Zeitpunkt t auf, den wir bei der Herkunftssynthese nicht in die Betrachtung einzubeziehen brauchten.

Die Ableitung von Gl. (7) ist nach unseren vorhergehenden Betrachtungen unmittelbar evident. Die Verteilungsdichte f ändert sich zeitlich erstens durch die, als Folge von Stoßprozessen neu „entstehenden“ Teilchen der betreffenden Impulsgruppe (a), zweitens durch die sekundlich infolge von Zusammenstößen auscheidenden Teilchen dieser Gruppe (b), und was dann noch von Änderungen in Frage kommt, kann nur dadurch bedingt sein, daß in das betrachtete Bereichselement $dV dA$ mehr (oder weniger) Teilchen durch Strömung, infolge der freien Bewegung unter dem Einfluß der Kräfte, eintreten als austreten.

Der Ausdruck für die Komponenten von \mathfrak{E} ergibt sich sehr einfach; wenn ein Raum mit 6 Koordinaten $x_1 \dots x_6$ betrachtet wird, in dem eine sechsdimensionale Mengendichte ϱ sich durch Transport von Mengenpunkten zeitlich ändert, wobei $\dot{x}_1 \dots \dot{x}_6$ gleich der zeitlichen Koordinatenänderung der Mengenpunkte als Folge ihrer Ortsveränderung im $(x_1 \dots x_6)$ -Raum ist, so hat \mathfrak{E} die 6 Komponenten $\dot{x}_1 \varrho \dots \dot{x}_6 \varrho$. Mit $(x_1, x_2, x_3) = (x, y, z)$ und $(x_4, x_5, x_6) = (p_x, p_y, p_z)$ sowie $\varrho = f$ werden also die Komponenten von \mathfrak{E} :

$$\begin{aligned} \mathfrak{E}_x &= \dot{x} f & \mathfrak{E}_y &= \dot{y} f & \mathfrak{E}_z &= \dot{z} f \\ \mathfrak{E}_{p_x} &= \dot{p}_x f & \mathfrak{E}_{p_y} &= \dot{p}_y f & \mathfrak{E}_{p_z} &= \dot{p}_z f \end{aligned} \quad (8)$$

und da \dot{x} die Geschwindigkeit u der bewegten Teilchen usw. bedeutet und für \dot{p}_x die Gleichungen (2) gelten, folgt:

$$\begin{aligned} \mathfrak{E}_x &= u f & \mathfrak{E}_y &= v f & \mathfrak{E}_z &= w f \\ \mathfrak{E}_{p_x} &= F_x f & \mathfrak{E}_{p_y} &= F_y f & \mathfrak{E}_{p_z} &= F_z f \end{aligned} \quad (9)$$

und

$$\operatorname{div} \mathfrak{E} = u \frac{\partial f}{\partial x} + v \frac{\partial f}{\partial y} + w \frac{\partial f}{\partial z} + F_x \frac{\partial f}{\partial p_x} + F_y \frac{\partial f}{\partial p_y} + F_z \frac{\partial f}{\partial p_z}. \quad (10)$$

(Hierbei ist noch davon Gebrauch gemacht, daß die Summe:

$$f \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} \right) + f \left(\frac{\partial F_x}{\partial p_x} + \frac{\partial F_y}{\partial p_y} + \frac{\partial F_z}{\partial p_z} \right) = 0 \quad (11)$$

ist. Das folgt am einfachsten, indem wir unsere $u \dots F_x \dots$ wieder in $\dot{x}_1 \dots \dot{x}_6$ umschreiben; die linke Seite von (11) wird dann gleich $f \operatorname{div} \dot{x}_i$, und hier bedeutet $\operatorname{div} \dot{x}_i$ die zeitliche „Volumänderung“ des sechsdimensionalen Elementargebietes bei der Bewegung. Diese ist aber wegen des Liouvilleschen Satzes gleich 0.)

Wenn wir noch berücksichtigen, daß x und p_x kanonisch konjugierte dynamische Größen sind, so erhalten wir für $\dot{x} = u$ allgemein die Beziehung:

$$u = \frac{\partial \varepsilon}{\partial p_x}, \quad (12)$$

wobei ε die Energie des Einzelteilchens im Bewegungszustand p bedeutet, die in ihrer Abhängigkeit von p durch die effektive Masse (bzw. durch den Zusammenhang zwischen Energie und Wellenzahl k) der Elektronen im Kristallgitter als bestimmt anzusehen ist. Wir erkennen so, daß die rechte Seite von (10) durch die Werte von x, y, z, p_x, p_y, p_z , ferner durch die äußeren Kräfte, und endlich durch den Verlauf von f im Lagen-Impuls-Zaum zur Zeit t vollständig bestimmt ist. Da ferner auch δ nach (6) durch f und den als bekannt anzusehenden Parameter t_0 vollständig

bestimmt ist, hängt die Möglichkeit einer Bestimmung von $\frac{\partial f}{\partial t}$ aus einem gegebenen Anfangszustand mit Hilfe von Gl. (7) ganz allein davon ab, ob es möglich ist, auch die Entstehungsrate a in Abhängigkeit von dem zugrunde gelegten Anfangszustand anzugeben.

Wir stoßen damit auf die gleiche Aufgabe, die uns bei der Diskussion der Herkunftssynthese entgegengetreten war. Im Zusammenhang damit erhebt sich natürlich die Frage, ob zwischen der Methode der Herkunftssynthese und der L.B.-Methode überhaupt ein sachlicher Unterschied besteht. Auch diese Frage soll in anderem Zusammenhang eingehender behandelt werden; hier sei nur festgestellt, daß sich der Ausdruck für den, auf seinem Wege zeitlich abgeklungenen, Beitrag eines Elements $dV_s dA_s$ als partikuläres raumzeitliches Integral der L.B.-Gleichung erweist, und zwar eines Teilvorgangs, bei dem allein während der Zeit dt_s und nur in dem Element $dV_s dA_s$ die Entstehungsrate a_s von 0 verschieden war²⁾. Es wird uns deshalb auch nicht wundern, daß bei der Methode der Herkunftssynthese auch bei stationären Problemen immer eine (allerdings in praxi sehr einfache) zeitliche³⁾ Integration ausgeführt werden muß, während die L.B.-Methode in diesem Fall einfach $\frac{\partial f}{\partial t} = 0$ setzt und dadurch einen direkten Zusammenhang zwischen f , $\frac{\partial f}{\partial x} \dots$, $\frac{\partial f}{\partial p_x} \dots$ und den Störungskräften gewinnt, sofern auch die Entstehungsrate in Abhängigkeit von diesen Größen darstellbar ist.

§ 4. Der Fall der thermischen Entstehungsrate

Es zeigt sich, daß sowohl in der Drudeschen Theorie, wie auch in dem Hauptfall der Lorentzschen Theorie, wo die Gesetze des Stoßes an elastischen Kugeln als maßgebend angenommen werden, eine verblüffend einfache Annahme über die Entstehungsrate a zugrunde gelegt wird. Die Entstehungsrate a wird in jedem Element dV für jeden Impulsbereich dA (bzw. bei der Herkunftssynthese für jedes Element $dV_s dA_s$) ebenso groß angenommen, wie sie sein würde, wenn die in dV (dV_s) vorhandenen Elektronen eine, der Temperatur am Ort dV (dV_s) entsprechende, thermische Geschwindigkeitsverteilung besäßen.

Bei der bekannten Ableitung der Elektronenleitfähigkeit im elektrischen Feld durch Drude⁴⁾ wird diese Annahme implizit dadurch eingeführt, daß nach jedem Zusammenstoß eines Elektrons seine neue Geschwindigkeit als im Mittel über alle Raumrichtungen gleichmäßig verteilt und durch die vorangehende Feldbeschleunigung nicht beeinflusst angenommen wird. Dann und nur dann ist der Zusatzweg, den ein Teilchen unter der Wirkung einer überall gleichen Beschleunigung g zurücklegt, durch $g/2 \cdot \tau^{*2}$ gegeben, wobei τ^* die Zeit zwischen 2 derartigen „erinnerungslöschenden Stößen“ bedeutet. Daraus folgt dann die mittlere Zusatzgeschwindigkeit $g \cdot \tau^{*2}/2$, woraus sich alles Weitere ergibt.

Bekanntlich ist die Drudesche Leitfähigkeitsformel nicht korrekt und wird auch nicht korrekt, wenn man statt der von Drude betrachteten einheitlichen

²⁾ Diese Partikularlösung stellt also die in § 2 diskutierte Erscheinung des „fliegenden Klassenzimmers“ mit zeitlich abklingender „Schüler“-Zahl dar.

³⁾ Wegen des Bahnzusammenhangs zwischen x , y , z und t läßt sich diese Integration auch wahlweise als räumliche Integration schreiben.

⁴⁾ P. Drude, Ann. Physik (4) 1, 566 (1900).

Geschwindigkeiten eine Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung einführt⁵⁾, und auch dann nicht, wenn man den unmotivierten Faktor $\frac{1}{2}$ dadurch ausmerzt, daß man statt der einheitlichen Stoßzeit τ^* eine nach den Zufallsgesetzen streuende Stoßzeit t_0 im Sinne einer allmählichen Abklingung nach Gl. (4) einführt. Das liegt aber nicht daran, daß die Annahme der erinnerungslöschenden Zusammenstöße generell unzulässig ist, wie man bisher wohl angenommen hat. Vielmehr involviert die Drudesche Betrachtungsweise eine Gruppierung nach Teilchen mit gleichem Anfangsimpuls in dem in § 2 besprochenen Sinne; bei dieser, an sich durchaus erlaubten, Gruppierung ist es, wie eine genauere, gemeinsam mit meinem Mitarbeiter E. Spenke durchgeführte Analyse gezeigt hat, notwendig, die Änderung von t_0 während des freien Fluges als Folge der Beschleunigung in Rechnung zu setzen, was Drude nicht getan hat. Wird dieser Umstand berücksichtigt, so gelangt man auf dem Drudeschen Wege zu genau der gleichen Vorschrift über die Mittelwertbildung über t_0 in der Leitfähigkeitsformel wie mit der Lorentz'schen Methode des Stoßes an elastischen Kugeln, nur daß selbstverständlich die spezielle Aussage über die Abhängigkeit der Stoßzeit vom Impuls p (konstante freie Weglänge, also Stoßzeit umgekehrt proportional der resultierenden Geschwindigkeit g) in einer solchen Theorie noch nicht enthalten sind. Übrigens muß gegenüber manchmal etwas unpräzisen Formulierungen in der angewandten Halbleiterliteratur darauf hingewiesen werden, daß die numerischen Koeffizienten der sogenannten klassischen Lorentz'schen Elektronentheorie, wie etwa der Faktor $4/3$ in dem Ausdruck für die Leitfähigkeit und der Faktor $3\pi/8$ in dem Ausdruck für den Hallkoeffizienten, nur für den Fall der geschwindigkeitsunabhängigen freien Weglänge zutreffen. Ohne diese Spezialannahme lassen sich ebenso aus der Herkunftssynthese wie aus der L.B.-Gleichung allgemeine Formeln entwickeln, in denen vorgeschriebene Mittelwertbildungen über die (beliebig geschwindigkeitsabhängige) freie Weglänge l oder die mit ihr durch $t_0 = l/q$ zusammenhängende Stoßzeit t_0 auftreten⁶⁾; diese Ausdrücke sind aber zwangsläufig an die Voraussetzung der erinnerungslöschenden Stöße (isotrope Geschwindigkeitsverteilung nach dem Stoß) gebunden, die, da überdies auch die (in Wirklichkeit vorhandenen) Änderungen der Elektronenenergie durch das äußere Feld unberücksichtigt bleiben, mit der Annahme der thermischen Entstehungsrate identisch wird.

Wir greifen unseren Hauptgedankengang wieder auf, indem wir feststellen, daß man auch durch die andere Art der Anwendung der Herkunftssynthese, also mittels der Gruppierung der Elektronen nach gleichen Endimpulsen (vgl. § 2), zu diesen allgemeinen Lorentz'schen Formeln gelangt; dieses Verfahren ist sogar wesentlich einfacher, weil dabei die Änderung von t_0 während des freien Fluges in erster Näherung nicht berücksichtigt zu werden braucht.

Naturgemäß wird man hier vor die Frage gestellt, ob die, derartig einfache und allgemeine Folgerungen zulassende Voraussetzung der thermischen Entstehungsrate (oder der isotropen Geschwindigkeitsverteilung nach einem elastischen Zusammenstoß oder der erinnerungslöschenden Stöße) in Fällen, die nicht dem Lorentz'schen Modell des elastischen Kugelstoßes entsprechen, überhaupt irgend-

⁵⁾ R. Becker, Theorie der Elektrizität II, S. 198, B. G. Teubner 1933. Ich darf bemerken, daß dieser Beckersche Verallgemeinerungsversuch für mich der unmittelbare Anlaß zu einer allgemeinen Diskussion des hier als Herkunftssynthese bezeichneten Verfahrens gewesen ist.

⁶⁾ Vgl. z. B. die Darstellung in dem Buch von F. Seitz, The modern theory of solids, McGraw-Hill Book Comp. New York u. London 1940, S. 168ff.

wann erfüllt ist. Ich habe den Eindruck, daß das, außer bei Stoßgesetzen, die dem elastischen Kugelstoß faktisch äquivalent sind, nicht der Fall ist; soviel ich sehe, ist sowohl bei dem Stoß von Elektronen gegen Verunreinigungsatome wie bei Zusammenstößen mit den Schallquanten des Gitters entweder eine Energieänderung oder eine Verteilungsanisotropie (diese selbstverständlich immer in anisotropen Kristallen) vorhanden, die der Annahme der erinnerungslöschenden Stöße und damit der thermischen Entstehungsrate widerspricht^{6a)}. Und auch im Fall der elastischen Kugelstöße ist, wie schon angedeutet, die Annahme der thermischen Entstehungsrate nur bei Hinzunahme einer weiteren ad hoc-Voraussetzung gerechtfertigt. Es läßt sich zwar zeigen, daß ein aus einer Anfangsimpulsrichtung p stoßendes Elektron sich nach dem Stoß mit gleicher Wahrscheinlichkeit auf alle Richtungen des Raumes verteilt, wobei natürlich der Betrag $p = |p|$ des Impulses beibehalten wird⁷⁾. Bei dieser Art von Stoßgesetz kommt aber in Wirklichkeit zwar eine isotrope, aber keineswegs eine in dem $|p|$ -Betrag ungeänderte Geschwindigkeitsverteilung heraus, da ja die Elektronen während des freien Fluges Energie aufspeichern, die sie beim Stoß nicht wieder abgeben. Daß dieser Energiezuwachs bei der Berechnung der gestörten Verteilung nicht berücksichtigt wird, ist ein gewisser Schönheitsfehler der Lorentzschen Theorie; man muß, um diesen Effekt, der eine stationäre Lösung unmöglich machen würde, zu vermeiden, zusätzlich annehmen, daß durch irgendwelche für die Richtungsverteilung unwirksame energieverzehrende Stöße die im Felde erhaltene Elektronenenergie wieder abgegeben wird, ehe eine merkliche Abweichung der $|p|$ -Werte vom thermischen Wert auftritt. Insofern besteht also überhaupt kein Unterschied zwischen den Voraussetzungen der Lorentzschen Kugelstoßtheorie sowie ihrer (unzulässigen) Verallgemeinerung auf geschwindigkeitsabhängige freie Weglängen und der Methode der Herkunftssynthese mittels der (im allgemeinen unzulässigen) Annahme der thermischen Entstehungsrate.

Es könnte unter diesen Umständen müßig erscheinen, die Vorstellungen der Herkunftssynthese unter der Annahme einer thermischen Entstehungsrate überhaupt noch weiter zu verfolgen. Das Bild wird aber dadurch geändert, daß, wie wir in § 6 sehen werden, auch im Fall der nicht erinnerungslöschenden Stöße die aus der strengen Behandlung folgenden Gesetzmäßigkeiten sich so deuten zu lassen, als ob, wenigstens wenn man sich auf partiell gestörte Verteilungen (siehe dort) beschränkt, eine thermische Entstehungsrate und eine normale Verlustrate der Form (6) vorhanden wäre; nur treten hierbei nicht die wahren Stoßzeiten, sondern gewisse Abklingzeiten, die von dem Typ, wenn auch nicht von der Größe der Störung abhängen, als scheinbar maßgebende Stoßzeiten auf. Es hat deshalb doch ein gewisses Interesse, auf die früheren anschaulichen Vorstellungen, die sich stillschweigend durchweg auf die Annahme der thermischen Entstehungsrate stützen, hier noch kurz einzugehen und zu diskutieren, wie die exakte Durchführung dieser Vorstellungen, die durch die Methode der Herkunftssynthese gegeben ist, in den verschiedenen Einzelfällen aussieht⁸⁾. In den Theorien von

^{6a)} Anmerkung bei der Korrektur. Die Argumentation wird in der obigen Form kaum verständlich sein. Es handelt sich um die Umkehr von Gedankengängen nach Art von § 9, zweiter Abschnitt. Ich hoffe, auch auf diese Frage später zurückkommen zu können.

⁷⁾ Als erster hat wohl F. Seitz in seinem oben zitierten Buch auf S. 108ff. die der Lorentzschen Kugelstoßtheorie zugrunde liegenden allgemeinen Züge, insbesondere die Tatsache der isotropen Verteilung nach dem Stoß, herausgearbeitet.

⁸⁾ Ausführlicher soll darüber an anderer Stelle berichtet werden.

Riecke und Drude wird die Berechnung der elektrischen Teilchen- und Wärmeströmung im Konzentrations- oder Temperaturgefälle bekanntlich in der Weise durchgeführt, daß man sich in der Entfernung einer freien Weglänge von der betrachteten zu durchströmenden Fläche die Elektronen in einer Menge und Geschwindigkeitsverteilung entstanden denkt, die der Konzentration und Temperatur an diesen benachbarten Orten entspricht. Die Zusammenfassung mit den auf der entgegengesetzten Seite, ebenfalls in der Entfernung einer freien Weglänge, entstandenen Teilchen liefert dann die resultierende Strömung als Funktion des Gradienten der Dichte und der Temperatur. Die Herkunftssynthese mit thermischer Entstehungsrate tat im Prinzip genau dasselbe; sie bestimmt die Zahl und Geschwindigkeit der von rechts und links in der Durchströmungsfläche ankommenden Teilchen, nun aber nicht im Bilde von einzelnen Elektronen, deren Schicksal ja statistisch verwischt ist, sondern von Elektronengruppen, die in beliebiger Entfernung diesseits und jenseits der Durchströmungsfläche in einer durch die Konzentration und Temperatur der Ausgangsorte gegebenen Menge entstehen und in ihrer Zahl während des Fluges zeitlich abklingen.

Daß im einen Fall die freie Weglänge, im anderen Fall die Teilchenabklingzeit als maßgebende Stoßgröße zugrunde gelegt wird, ist wegen des erwähnten Zusammenhangs zwischen Stoßzeit und freier Weglänge unwichtig. Die bei der Herkunftssynthese vorzunehmende zeitliche Integration läßt sich hierbei (wie erwähnt) auf eine räumliche Integration zurückführen, da ja Ort und Zeit der Entfernung durch die Geschwindigkeit der Elektronen (allgemeiner durch die raumzeitliche Bahn) einsinnig miteinander verknüpft sind. Es sei noch bemerkt, daß in diesem Fall, wo die Teilchen beschleunigungsfrei fliegen, kein Unterschied zwischen der Ordnung nach gleichen Anfangs- oder gleichen Endgeschwindigkeiten besteht.

Etwas unübersichtlicher liegt der Fall des homogenen isotropen Kristalls im konstanten elektrischen Feld; hier wird, wie schon aus der oben angedeuteten Drudeschen Überlegung hervorgeht, zweckmäßig die rein zeitliche Betrachtung des Schicksals der mit thermischer Geschwindigkeit (allerorts in gleichem Betrage) neu entstandenen Teilchen in den Vordergrund gestellt. Daß man hierbei mittels der Herkunftssynthese zu der, für den Fall der thermischen Entstehungsrate korrekten, Leitfähigkeitsformel sowohl bei der Gruppierung nach gleichen Anfangs- wie nach gleichen Endgeschwindigkeiten gelangt, wurde schon bemerkt; ebenso, daß die gewonnenen Resultate (in der Art der Mittelbildung über die Stoßzeiten) prinzipiell von denen der einfachen Drudeschen Theorie abweichen. Auch im Fall kombinierter elektrischer und magnetischer Felder ist die Herkunftssynthese, wenn man nach gleichen Endgeschwindigkeiten ordnet, verhältnismäßig einfach durchzuführen.

§ 5. Allgemeine Methode zur Bestimmung der gestörten Verteilung in 1. Näherung.

Die überaus einfache Form, in der sich unter der Annahme der thermischen Entstehungsrate die stationäre L.B.-Gleichung schreiben läßt, tritt erst zutage, wenn man den in diesem Fall maßgebenden Ausdruck für a in die Gleichung einführt. Wie sich in diesem Fall a bestimmt, sieht man ohne weiteres, wenn man in (7) das nur bei Störungen von 0 verschiedene Glied $\text{div } \mathfrak{E}$, und ebenso $\frac{\partial f}{\partial t}$, gleich 0 setzt. Es ist dann f gleich der thermischen Verteilung, die wir mit f_0 bezeichnen,

und $a = b$, also nach (6):

$$a = \frac{f_0}{t_0}. \quad (13)$$

Damit wird aber aus (7) für alle Fälle, wo die Entstehungsrate thermisch ist:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{f_0}{t_0} - \frac{f}{t_0} - \text{div } \mathfrak{S} \quad (14)$$

und insbesondere für den stationären Zustand:

$$f - f_0 = -t_0 \cdot \text{div } \mathfrak{S}. \quad (15)$$

Hier ist t_0 (eine im allgemeinen Falle von der Größe und Richtung von \mathbf{p} abhängige Größe) bei Kenntnis der Stoßgesetze bekannt; auf die rechnerische Ermittlung von t_0 ist in § 9, zweiter Abschnitt hingewiesen. $\text{div } \mathfrak{S}$ ist nicht bekannt, wenn man in dem Ausdruck (10) wirklich die unbekannte Funktion f einsetzen muß; es ist aber bekannt, wenn es genügt, in dem Ausdruck für $\text{div } \mathfrak{S}$ als erste Näherung die, von äußeren Kräften unabhängige, durch die Dichte $n(x, y, z)$ der Elektronen und die Temperatur $T(x, y, z)$ gegebene ungestörte Funktion f_0 einzusetzen. Dies wird in allen Fällen erlaubt sein, wenn $f - f_0$ klein gegen f_0 ist und wenn man sich um Störungen höherer Näherung nicht zu kümmern braucht. Begnügen wir uns, was wir von nun an immer tun wollen⁹⁾, mit dieser ersten Näherung, so wird $\text{div } \mathfrak{S} = (\text{div } \mathfrak{S})_{f_0}$, und die Verteilungsfunktion f ist nach (5) in einfachster Weise durch t_0 und $(\text{div } \mathfrak{S})_{f_0}$ bestimmt:

$$f = f_0 - t_0 (\text{div } \mathfrak{S})_{f_0}. \quad (15a)$$

Damit ist also mit einem Schlage das ganze Problem der gestörten Verteilung 1. Näherung gelöst; alle Aussagen über Leitfähigkeiten, Strömungsvorgänge und elektromotorische Kräfte im Konzentrations- und Temperaturgefälle, elektronische Wärmeströmung usw. sind daraus in einfacher Weise abzuleiten, und alle Beziehungen, die man als Folgerungen aus der Lorentzschen Elektronentheorie anzusehen pflegt, beruhen auf dieser speziellen Ausgangsgleichung, die ja die Annahme der elastischen Kugelstöße nicht mehr explizit enthält.

Leider wird nun, wie wir bereits ausführten, die Annahme der elastischen Kugelstöße, und allgemeiner damit die Annahme der thermischen Entstehungsrate, den wirklichen Stoßverhältnissen der Elektronen im Kristallgitter im allgemeinen nicht gerecht. Es nützt unter diesen Umständen gar nichts, daß auch im allgemeinen Fall die Verlustrate b nach wie vor durch $-f/t_0$ gegeben ist, wobei sich t_0 bei Kenntnis der Stoßgesetze für jeden \mathbf{p} - und T -Wert angeben läßt; es ist zwar auf diese Weise für jedes \mathbf{p} und T eine Stoßzeit t_0 , und damit auch eine freie Weglänge $l = q t_0$ (q der Betrag der Geschwindigkeit) definiert, aber man weiß nicht, wie diese Abklingzeit oder freie Weglänge in die Bestimmung der gestörten Funktion eingeht. In Wirklichkeit tritt sogar t_0 , wie wir sehen werden, in dem Ausdruck für f überhaupt nicht auf, sondern es werden andere Zeitkonstanten maßgebend.

Glücklicherweise läßt sich nämlich zeigen, daß, wenn auch nicht für die Gesamtströmung $f - f_0$, so doch für in bestimmter Weise mit den Störungsursachen

⁹⁾ Im Rahmen der elastischen Stoßtheorie müssen wir das sogar, weil die höheren Näherungen im allgemeinen (der Halleffekt macht eine Ausnahme) die Energieaustauschwirkungen mit zu berücksichtigen haben, die in der elastischen Stoßtheorie, wie mehrfach hervorgehoben, notwendig vernachlässigt sind.

zusammenhängende Einzelteile dieser Störung in 1. Näherung nach wie vor Beziehungen von der Form (15), mit $\text{div } \mathfrak{S} = (\text{div } \mathfrak{S})_{f_0}$ gelten. Wir werden im nächsten Abschnitt sehen, daß für $f - f_0$ immer in 1. Näherung eine Zerlegung in Einzelstörungsfunktionen möglich ist, die sich, bei beliebiger Orientierung eines rechtwinkligen Koordinatenkreuzes gegen die Kristallachse, in der Form schreiben läßt:

$$f - f_0 = \varphi_{x1} + \varphi_{x2} + \varphi_{y1} + \varphi_{y2} + \varphi_{z1} + \varphi_{z2}. \quad (16)$$

Für jede dieser Teil-Störungsfunktionen, denen entsprechende Teile $(\text{div } \mathfrak{S})_{x1, f_0}$ in der Strömungsdivergenz entsprechen, läßt sich, wie zu zeigen sein wird, eine Beziehung von der Form gewinnen:

$$\varphi_{x1} = -\tau_{x1} (\text{div } \mathfrak{S})_{x1, f_0}, \quad (17)$$

wobei τ_{x1} eine durch die Stoßgesetze und die $(x_1 \dots z_2)$ -Typen der Störung vollkommen bestimmte, von der Größe der betrachteten Teilstörung und aller übrigen Teilstörungen unabhängige Zeitkonstante bedeutet, die nun allerdings in keinem Zusammenhang mit den Teilchenabklingzeiten t_0 steht.

Da auch die Größen $(\text{div } \mathfrak{S})_{x1, f_0}$ bei gegebener f_0 Verteilung durch die Größe der Störungsparameter vollkommen bestimmt sind, ist mit (17) auch das allgemeine Problem der Störungsverteilung 1. Näherung bei beliebigen dynamischen Eigenschaften der Elektronen oder Elektronenwellen und bei beliebiger Kristallanisotropie gelöst, oder vielmehr auf die rechnerische Bestimmung der Größe τ_{x1} aus den Stoßgesetzen zurückgeführt. In § 7 und 8 wollen wir sehen, wie die Gültigkeit der Gleichungen (17) bewiesen wird, und wie die Vorschriften zur Bestimmung der τ_{x1} usw. aus den Stoßgesetzen sind. Als Vorbereitung dazu wollen wir uns aber jetzt noch darüber orientieren, welches die Aussagen über die thermische Entstehungsrate sind, aus denen Gleichungen von der Form (17) abgeleitet werden können.

§ 6. Wahre und quasithermische Entstehungsrate

Zu einer thermischen Entstehungsrate $a_{th} = f_0/t_0$ gehört, da allgemein $b = f/t_0$ ist, ein Wert

$$a - b = -\left(\frac{f - f_0}{t_0}\right), \quad (18)$$

der im stationären Zustand gleich $\text{div } \mathfrak{S}$ ist. (Gl. 15.) Erinnern wir uns, daß $a - b$ die Bedeutung von $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{Stoß}}$ hat, und daß $\left(\frac{\partial f_0}{\partial t}\right)_{\text{Stoß}} = 0$ ist, so können wir Gl. (18) auch in der Form schreiben:

$$\left(\frac{\partial (f - f_0)}{\partial t}\right)_{\text{Stoß}} = -\frac{f - f_0}{t_0}. \quad (18a)$$

Damit gewinnt t_0 , allerdings nur für den betrachteten Spezialfall der thermischen Entstehungsrate, eine neue Bedeutung: es ist die (durch Stoßgesetze bedingte) Abklingzeit der Störungsfunktion $f - f_0$, wobei aber nach Gl. (18) diese Abklingung ein Differenzergebnis der die Teilchenzahl vermehrenden und vermindernden Stöße ist. Vernünftigerweise ist das Ergebnis dieser Differenzwirkung, da t_0 definitionsgemäß eine positive Größe ist, immer eine Verminderung der Störung $f - f_0$; insbesondere gilt nach Gl. (18a) für den Fall der thermischen Entstehungsrate die Aussage:

„Die Abklingzeit der Störfunktion $f - f_0$ ist gleich der Stoßzeit t_0 “.

Wir werden im folgenden Paragraphen sehen, daß die Beziehungen (17) sich daraus ableiten lassen, daß man mit jeder der Teilstörungen $\varphi_{x1} \dots \varphi_{z2}$ eine bestimmte Entstehungsrate $a[\varphi_{x1}]$ und Verlustrate $b[\varphi_{x1}]$ usw. in Verbindung bringen kann, deren Differenz wiederum die resultierende Stoßabklingung von φ_{x1} usw. bestimmt. Da gemäß Gl. (7) allgemein für den stationären Zustand gilt:

$$a - b = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{Stoß}} = \left(\frac{\partial (f - f_0)}{\partial t} \right)_{\text{Stoß}} = -\text{div } \mathfrak{S}, \quad (7a)$$

muß, wenn die Gleichungen (17) richtig sind und wenn wieder $\text{div } \mathfrak{S} = (\text{div } \mathfrak{S})_0$ gesetzt werden kann, wegen Gl. (16) auch gelten:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{Stoß}} = \left(\frac{\partial \varphi_{x1}}{\partial t} \right)_{\text{Stoß}} + \dots + \left(\frac{\partial \varphi_{z2}}{\partial t} \right)_{\text{Stoß}} = -\frac{\varphi_{x1}}{\tau_{x1}} \dots - \frac{\varphi_{z2}}{\tau_{z2}} \quad (19)$$

und die hinreichende und, wie wir sehen werden, auch notwendige, Bedingung hierfür ist:

$$\left(\frac{\partial \varphi_{x1}}{\partial t} \right)_{\text{Stoß}} = -\frac{\varphi_{x1}}{\tau_{x1}} \text{ usw.} \quad (19a)$$

Damit ist die Bedeutung der in (17) eingeführten neuen Zeitkonstanten gegeben: es handelt sich um die, durch die Differenz zwischen der partiellen Entstehungs- und Verlustrate bedingten Abklingzeit der betreffenden partiellen Störungsfunktion.

Es ist nun zunächst von Interesse, festzustellen, wie bei Gültigkeit von (17) oder (20) die wahre Entstehungsrate a für die gesamte gestörte Verteilungsfunktion f aussieht, insbesondere, wie sie sich von der thermischen Entstehungsrate f_0/t_0 unterscheidet. Da die linke Seite von (19) definitionsgemäß $= a - b$ für die gesamte Funktion f ist, und b immer $= f/t_0$ gesetzt werden muß, finden wir für die gesamte Entstehungsrate, indem wir in f/t_0 ebenfalls f entsprechend (16) zerlegen:

$$a = \frac{f_0}{t_0} + \left(\frac{1}{t_0} - \frac{1}{\tau_{x1}} \right) \varphi_{x1} + \dots + \left(\frac{1}{t_0} - \frac{1}{\tau_{z2}} \right) \varphi_{z2}. \quad (20)$$

Man sieht, daß die wahre Entstehungsrate hier keineswegs mehr thermisch ist; zu dem thermischen Glied f_0/t_0 treten Beiträge, die den einzelnen Anteilen der Stör-Verteilungsfunktion proportional sind, aber in der Weise, daß die Proportionalitätskoeffizienten nicht untereinander gleich sind, sondern von den betreffenden Störungstypen ($x_1 \dots z_2$) abhängen. Eine thermische Entstehungsrate ist nur dann vorhanden, wenn, wegen der besonderen Art der Stoßgesetze, $t_0 = \tau_{x1} \dots = \tau_{z2}$ ist, was zufällig für den elastischen Kugelstoß zutrifft (bei dem auch jede Massen-anisotropie wegfällt; die Lorentzschen Kugelstoßgesetze sind ja nur für richtungs-unabhängige Massen erfüllt). Gl. (20) stellt zugleich einen interessanten Sonderfall der allgemeinen Aussage (1) dar; die Störfunktionen $\varphi_{x1} \dots \varphi_{z2}$ sind ja aus $f(x, y, z, b)$ allein nicht zu ermitteln, sondern nur aus der gesamten f -Verteilung über alle p -Werte innerhalb des Elementes $dV(x, y, z)$.

Formal läßt sich natürlich nach (20), indem man die φ_{x1} usw. wieder durch $\tau_{x1}(\text{div } \mathfrak{S})_{x1,0}$ nach (17) ausdrückt, die Entstehungsrate aus der f_0 -Funktion, den Störungsparametern und gewissen, nur von den Stoßgesetzen (und den gewählten Koordinatenrichtungen) abhängigen Zeitkonstanten $t_0, \tau_{x1} \dots \tau_{z2}$ errechnen und mit diesem a -Wert und der von p und T abhängigen Stoßzeit t_0 eine Herkunftssynthese durchführen. Diese ergibt jedoch, wenn alle Rechnungen richtig ausgeführt werden, nichts anderes als die Aussage (16) kombiniert mit (17), die man durch direkte Bestimmung der $\varphi_{x1} \dots$ aus den $\tau_{x1}(\text{div } \mathfrak{S})_{x1,0}$ ja bedeutend einfacher haben kann. In diesem Befund offenbart sich besonders drastisch die

Notwendigkeit jener Umgruppierung der Fragestellung, die im allgemeinen Fall der nicht erinnerungslöschenden Zusammenstöße notwendig wird, wenn man das Problem der Störverteilung lösen will; es ist zwar formal immer möglich, die Störverteilung zu bestimmen, wenn man die Entstehungsrate, die Kraftgesetze und die Verlustrate kennt, aber die Bestimmung der Entstehungsrate ist um nichts leichter als die Bestimmung der gestörten Verteilungsfunktion selbst. Das einzig vernünftige Verfahren ist also in diesem Falle, die Bilanzgleichung (7) von vornherein auf den stationären Zustand, $\frac{\partial f}{\partial t} = 0$, zu spezialisieren und nach Ansätzen für die gestörte Verteilungsfunktion f zu suchen, die so beschaffen sind, daß die, von der f -Verteilung abhängige, Differenz $a - b$ gemäß (19) gleich der durch f_0 und die Störungsparameter bestimmte Funktion ($\text{div } \mathfrak{E}$)₀ wird.

Trotzdem ist es anschauungsmäßig von Interesse, festzustellen, daß, wie schon oben erwähnt, die Lösung, die sich durch dieses korrekte Verfahren ergibt, doch wieder einer Deutung fähig ist, die diesen allgemeinen Fall auf den Fall einer rein thermischen Entstehungsrate zurückzuführen scheint; allerdings nicht einer Entstehungsrate $a_{\text{th}} = f_0/t_0$, sondern einer „partiellen scheinbaren thermischen Entstehungsrate“ a_{partiell}

$$a_{\text{part}} = \frac{f_0}{\tau_{\text{part}}}, \quad (21)$$

wobei τ_{part} eine der Abklingzeiten $\tau_{x_1} \dots \tau_{x_2}$ ist. Durch diese Formulierung ist schon ausgedrückt, daß diese „Als-ob“-Betrachtung nur möglich ist, wenn entweder nur eine der 6 Größen ($\text{div } \mathfrak{E}$) _{x_1, f_0} usw. von 0 verschieden ist — was z. B. für den wichtigen Fall zutrifft, wo nur in einer Richtung x elektrische Kräfte und Teilchen-Konzentrationsgefälle (aber keine Temperaturdifferenz) wirksam sind (§ 7) — oder wo man sich dazu entschließt, in allen 6 Fällen $x_1 \dots x_2$ so zu tun, als ob neben der f_0 -Verteilung nur die betreffende Partialstörung φ_{x_1} usw. vorhanden wäre. In diesem Fall kann man Funktionen

$$f_{x_1} = f_0 + \varphi_{x_1} \quad (22)$$

usw. betrachten und auf diese partiell gestörten Verteilungen folgende Überlegung anwenden. Die Entstehungsrate ist, wenn die Störung f_{x_1} allein vorhanden ist, nach (1) durch die Gesamtverteilung, innerhalb eines Elements dV , die dieser Funktion f_{x_1} entspricht, vollkommen gegeben, a ist also zwar keine Funktion von (x, y, z, p, T) , aber eine Größe, die durch den Verlauf von f_{x_1} in Abhängigkeit von p (bei gegebenen x, y, z, T) vollständig bestimmt ist; man spricht in solchem Falle von einem Operator, und wir schreiben:

$$a = a[f_{x_1}].$$

b ist $= f_{x_1}/t_0$, also eine lineare Funktion von f_{x_1} , die den einfachsten Spezialfall eines Operators darstellt. Im ganzen können wir für unseren Fall schreiben:

$$\left(\frac{\partial f_{x_1}}{\partial t}\right)_{\text{Stoß}} = (a - b)[f_{x_1}]. \quad (23)$$

Das ergibt wegen $\left(\frac{\partial f_0}{\partial t}\right)_{\text{Stoß}} = 0$ nach (19a):

$$(a - b)[f_{x_1}] = -\frac{\varphi_{x_1}}{\tau_{x_1}} = \frac{f_0}{\tau_{x_1}} - \frac{f_{x_1}}{\tau_{x_1}}. \quad (24)$$

Vergleichen wir diese Beziehung mit der entsprechend formulierbaren Beziehung (18):

$$(a - b)[f] = \frac{f_0}{t_0} - \frac{f}{t_0}, \quad (25)$$

so erkennen wir, daß in bezug auf die Wirkung der Stoßprozesse die partiell gestörte Funktion f_{x1} (die in wichtigen Fällen mit der gesamten gestörten Funktion f zusammenfällt) genau ein entsprechendes Verhalten zeigt wie die gestörte Funktion im Fall der rein thermischen Entstehungsrate; es ist so, „als ob“ überall die Teilchen mit der nur durch f_0 gegebenen quasithermischen Entstehungsraten $a'_{th} = \frac{f_0}{\tau_{x1}}$ entstanden und während ihres weiteren Lebensschicksals mit der gleichen Zeitkonstante τ_{x1} abklingen. Dieser Befund, der nach dem Vorhergehenden keineswegs den wahren Verhältnissen entspricht und nur durch gegenseitige Kompensation der entsprechenden Zusatzglieder in a und b zustande kommt, erlaubt immerhin, die partiellen Störungsprobleme 1. Näherung des allgemeinen Falles in vollkommener Analogie zu dem Gesamtstörungsproblem bei rein thermischer Entstehungsrate, also dem Fall der erinnerungslöschenden Stöße oder der Stoßgesetze an elastischen Kugeln (mit Unterschlagung des Energiezuwachses), zu betrachten. Eine Darstellung, die diese Analogie nicht herausarbeitet, würde nach meinem Gefühl historisch und sachlich eine gewisse Lücke offen lassen.

§ 7. Die Aufstellung der Bestimmungsgleichungen für die partiellen Abklingzeiten

Wir haben jetzt nur noch die Gültigkeit der Beziehungen (17) nachzuweisen und festzustellen, wie die τ_{x1} usw. aus den Stoßgesetzen zu ermitteln sind. Unsere Überlegungen haben dabei den Charakter einer Verifikation: es wird davon ausgegangen, daß sich f nach (16) aus f_0 und Einzelgliedern φ_{x1} usw. zusammensetzen läßt, es wird dann auf f der kombinierte Operator $(a - b)$ angewandt, dieser Ausdruck, entsprechend der stationären L.B.-Gleichung, gleich dem ebenfalls in 6 verschiedene Glieder aufteilbaren Ausdruck $(\text{div } \mathfrak{E})_{f_0}$ gesetzt und gezeigt, daß diese Gleichung erfüllt wird, wenn jeweils zwischen den φ_{x1} und $(\text{div } \mathfrak{E})_{x1}$ Beziehungen von der Form (17) bestehen. Dabei ergeben sich dann von selbst die Bestimmungsgleichungen für die τ_{x1} usw.

Zuerst nehmen wir die Aufspaltung von $(\text{div } \mathfrak{E})_{f_0}$ in Angriff. Aus (10) ergibt sich zunächst eine Aufteilung nach den 3 Koordinatenachsen in $(\text{div } \mathfrak{E})_{x,f_0}$ usw., derart, daß

$$(\text{div } \mathfrak{E})_{x,f_0} = u \frac{\partial f_0}{\partial x} + F_x \frac{\partial f_0}{\partial p_x} \quad (26)$$

wird usw. Wir machen nun von allgemeinen Eigenschaften der Funktion f_0 in dem hier zugrunde gelegten Fall der Boltzmannstatistik der Kristallelektronen Gebrauch. Allgemein gilt hier, falls man f_0 auf den Lagen-Impulsraum anstatt auf den Lagen-Geschwindigkeitsraum bezieht, die Beziehung:

$$f_0 = \frac{2}{h^3} \cdot e^{\frac{\xi - \epsilon}{kT}}. \quad (27)$$

Hier bedeutet ξ den statistischen Anteil $\mu - E_0$ des chemischen Potentials der Elektronen; μ ist das gesamte chemische Potential der Elektronen (oder Defektelektronen), E_0 die Energie der Teilchen mit dem Impuls 0. ξ ist in einem Kristall mit gegebenen Eigenschaften nur von der örtlichen Gesamtdichte n der Elektronen und von der örtlichen Temperatur abhängig. Der Faktor 2 in (27) kommt durch die Berücksichtigung der beiden möglichen Spin-Einstellungen herein. Die auch in anisotropen Kristallen und bei beliebigem Zusammenhang zwischen ϵ und p

gültige Beziehung (27) sagt aus, daß f_0 von der Größe und Richtung der Impulse nur über $\varepsilon(p)$ abhängt. Es gilt also:

$$\frac{\partial f_0}{\partial p_x} = \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \cdot \frac{\partial \varepsilon}{\partial p_x},$$

also nach (17):

$$\frac{\partial f_0}{\partial p_x} = u \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}.$$

Dadurch geht (26) über in:

$$(\operatorname{div} \mathfrak{E})_{x, f_0} = u \left(\frac{\partial f_0}{\partial x} + F_x \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right). \quad (28)$$

Handelt es sich bei F_x um eine elektrische Kraft $e \mathfrak{E}_x$, so ist sie von der Geschwindigkeit (oder dem Impuls) der Teilchen unabhängig. Um magnetische Kräfte $\frac{e}{c}(q, \mathfrak{B})$ brauchen wir uns in der hier betrachteten ersten Näherung nicht zu

kümmern, da z. B. in $(\operatorname{div} \mathfrak{E})_{x, f_0}$ ein Beitrag $\frac{e}{c} \cdot u \cdot v \cdot B_z \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}$, in $(\operatorname{div} \mathfrak{E})_{y, f_0}$ ein Beitrag $-\frac{c}{e} v u B_z \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}$ auftritt; alle magnetischen Beiträge heben sich paarweise weg, der für die f -Bestimmung maßgebende $(\operatorname{div} \mathfrak{E})_{f_0}$ -Ausdruck ist von den magnetischen Kräften unabhängig. Wir können also weiterhin die F_x als rein elektrische Kräfte ansehen, die für alle Impulswerte den gleichen Betrag haben.

Da f_0 bei gegebenem ε nach (27) nur von ζ und T , d. h. von n und T , abhängt, läßt sich $\frac{\partial f_0}{\partial x}$ zerlegen in:

$$\frac{\partial f_0}{\partial x} = \frac{\partial f_0}{\partial n} \cdot \frac{\partial n}{\partial x} + \frac{\partial f_0}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x}. \quad (29)$$

Hierbei ist noch nach (27):

$$\frac{\partial f_0}{\partial n} = f_0 \cdot \frac{1}{kT} \frac{\partial \zeta}{\partial n} \quad (30)$$

und:

$$\frac{\partial f_0}{\partial T} = f_0 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\zeta - \varepsilon}{kT} \right) = \frac{\varepsilon f_0}{kT^2} + f_0 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\zeta}{kT} \right), \quad (31)$$

und endlich:

$$\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} = -\frac{f_0}{kT}. \quad (32)$$

Dadurch wird:

$$\begin{aligned} (\operatorname{div} \mathfrak{E})_{x, f_0} = & u f_0 \cdot \frac{1}{kT} \left\{ \frac{\partial \zeta}{\partial n} \cdot \frac{\partial n}{\partial x} + kT \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\zeta}{kT} \right) \cdot \frac{\partial T}{\partial x} - F_x \right\} \\ & + u f_0 \varepsilon \frac{1}{kT} \left\{ \frac{\partial \ln T}{\partial x} \right\}. \end{aligned} \quad (32a)$$

Hier sind die Ausdrücke in den geschweiften Klammern von p unabhängig und durch die äußeren Störungsursachen (äußere Kräfte, Konzentrationsgefälle, Temperaturgefälle) vollkommen bestimmt. Die Form der ersten geschweiften Klammer zeigt überdies, daß sich in allen Aussagen über die gestörte Verteilung, und damit auch in allen Aussagen über Teilchen- und Wärmeströmung das Diffusionsglied $-\frac{\partial \zeta}{\partial n} \cdot \frac{\partial n}{\partial x}$ (das bei impulsunabhängiger effektiver Elektronenmasse übrigens in $-kT \frac{\partial \ln n}{\partial x}$ übergeht) in genau der gleichen Weise bemerkbar macht wie eine elektrische Kraft. Dasselbe gilt für den Beitrag $-\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\zeta}{kT} \right) \cdot \frac{\partial T}{\partial x}$, der durch

das Temperaturgefälle hervorgerufen ist; außerdem liefert aber, wie das 2. Glied auf der rechten Seite von (32) zeigt, das Temperaturgefälle noch einen anders gearteten Beitrag.

Jedenfalls sind nach (32) in $(\text{div } \mathfrak{E})_{x, f_0}$ nur 2 in verschiedener Weise von p abhängige Beiträge zu unterscheiden, von denen wir den ersten, mit $u f_0$ proportionalen, mit unserem $(\text{div } \mathfrak{E})_{x1, f_0}$ zu identifizieren haben, den zweiten, $u f_0 \varepsilon$ proportionalen, mit $(\text{div } \mathfrak{E})_{x2, f_0}$.

Wenden wir nun, entsprechend unserem am Eingang dieses Paragraphen entwickelten Programm, den Operator $a - b$ auf die gemäß dem Ansatz (16) aufgeteilte Funktion f an, so wird zunächst $(a - b)[f_0] = 0$. Auf die Summe der Funktionen $\varphi_{x1} \dots \varphi_{x2}$ können wir jedoch unseren Operator in der Weise anwenden, daß wir die Summe der Operatoren $(a - b)[\varphi_{x1}] + \dots (a - b)[\varphi_{x2}]$ bilden; das bedeutet, daß wir die Differenz von Entstehungs- und Verlustrate für jede partielle Störungsfunktion $\varphi_{x1} \dots \varphi_{x2}$ einzeln bestimmen und diese Beträge dann zusammenzählen. Daß sich dabei wirklich die Differenz von Entstehungs- und Verlustrate für die gesamten Störungsfunktionen $f - f_0$ ergibt, ist physikalisch einleuchtend; mathematisch beruht es darauf, daß aus der weiter unten dargestellten Form unseres Operators folgt, daß der Operator, auf eine Summe von Teilfunktionen angewandt, gleich der Summe der Operatoren auf die Teilfunktionen ist („linearer Operator“), was übrigens schon bei der Aufteilung des Stoßgliedes $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{Stoß}}$ gemäß (19) vorausgesetzt werden mußte. Die stationäre L.B.-Gleichung lautet also jetzt:

$$(a - b)[\varphi_{x1}] + \dots (a - b)[\varphi_{x2}] = u f_0 P_{x1} + \dots + w f_0 \varepsilon P_{x2}, \quad (33)$$

wobei wir noch die Abkürzungen

$$P_{x1} = \frac{1}{kT} \left\{ \frac{\partial \zeta}{\partial n} \frac{\partial n}{\partial x} + kT \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\zeta}{kT} \right) \frac{\partial T}{\partial x} - F_x \right\} \quad (34)$$

$$\dots \dots \dots$$

$$P_{x2} = \frac{1}{kT} \frac{\partial \ln T}{\partial x}$$

eingeführt haben. Gl. (33) wird erfüllt, wenn einzeln die Bedingungen erfüllt sind:

$$(a - b)[\varphi_{x1}] = u f_0 P_{x1} \quad (35)$$

$$\dots \dots \dots$$

$$(a - b)[\varphi_{x2}] = w f_0 \varepsilon P_{x2}.$$

Die Erfüllung dieser Einzelbedingungen ist überdies notwendig, da 9 unabhängige Störungsparameter $\frac{\partial n}{\partial t} \dots, \frac{\partial T}{\partial x} \dots, F_x \dots$, vorhanden sind, die die $P_{x1} \dots P_{x2}$ unabhängig voneinander zu 0 machen können.

Machen wir nun zur Lösung von (35), wo die rechten Seiten ja die Bedeutung unserer $(\text{div } \mathfrak{E})_{x1, f_0}$ usw. haben, versuchsweise den Ansatz (17), so haben wir zu setzen:

$$\varphi_{x1} = -\tau_{x1} u f_0 P_{x1} \quad (36)$$

$$\dots \dots \dots$$

$$\varphi_{x2} = -\tau_{x2} u f_0 \varepsilon P_{x2}$$

Wenden wir auf diese Funktionen den Operator $(a - b)$ an, so tritt überall der von p unabhängige Faktor P heraus und hebt sich beim Einsetzen in (35) gegen den gleichen Faktor auf der rechten Seite weg. Wir erhalten also aus (35)

Impulse an Stelle der Wellenzahlen, nur darin, daß aus unseren Ansätzen durch die Überlegungen der vorangehenden Abschnitte aller Ballast, der sich auf die zufälligen Werte der Störungsparameter bezieht, durch Wegheben der Koeffizienten $P_{x1} \dots P_{z2}$ von vornherein über Bord geworfen ist, so daß sich die stationären L.B.-Gleichungen schließlich als reine Bestimmungsgleichungen für die in die gesuchten Gesetzmäßigkeiten notwendig eingehenden elementaren Zeitkonstanten $\tau_{x1} \dots \tau_{z2}$ herausstellen. Der Grundgedanke des Verfahrens stammt übrigens von N. Bohr¹²⁾ und ist auf die Fermische Kinetik zuerst von L. Nordheim¹³⁾ übertragen worden.

Indem wir den Operator $(a - b)$ auf die Funktion φ anwenden und in (38) die von p'' unabhängige Funktion $\varphi(p)$ unter das Integralzeichen setzen, erhalten wir:

$$(a - b) [\varphi] = \int \varphi(p'') W(p'', p) dA'' - \int \varphi(p) W(p, p') dA'. \quad (40)$$

Die weitere Behandlung dieser Gleichung wird durch Benutzung des erwähnten Reziprozitätstheorems möglich, aus dem, für den Fall der Boltzmannstatistik, folgt¹⁴⁾:

$$f_0(p) W(p, p') = f_0(p'') W(p'', p), \quad (41)$$

eine Beziehung, die dann gelten soll, wenn man Stöße, bei denen das Teilchen aus dem Zustand p in den Zustand p' übergeht, mit Stößen vergleicht, bei denen das Teilchen aus dem Anfangszustand p'' , der speziell $= p'$ gewählt wird, in den Zustand p übergeht. Wir haben also bei Benutzung dieser Beziehung überdies in (40) $p'' = p'$ und $dA'' = dA'$ zu setzen und erhalten:

$$(a - b) [\varphi] = f_0(p) \cdot \int \left[\frac{\varphi(p')}{f_0(p')} - \frac{\varphi(p)}{f_0(p)} \right] W(p, p') dA'. \quad (42)$$

Durch diese Beziehung ist also ein Zusammenhang zwischen dem Operator $a - b$ auf eine beliebige Störungsfunktion φ und der Verteilung $f_0(p)$ hergestellt, die sich im thermischen Gleichgewicht herausbilden würde; aus (41) erkennt man, daß es auf den Mengensbetrag dieser thermischen Vergleichsfunktion gar nicht ankommt, was, wegen der gegenseitigen Unabhängigkeit der einzelnen Teilchen, in der Boltzmannstatistik ja gewährleistet ist; in der Fermistatistik, wo das nicht mehr der Fall ist, erhält (41) ja auch eine andere Form.

Jedenfalls hindert nichts, $f_0(p)$ in (42) speziell so gewählt zu denken, daß es der Größe f_0 in unserer Beziehung (16), und damit auch der Größe f_0 in den Gleichungen (36) und (37) entspricht. Wählen wir insbesondere:

$$\varphi = -u f_0 \tau_{x1},$$

so wird nach (42):

$$\begin{aligned} (a - b) [-u f_0 \tau_{x1}] &= f_0(p) \int \left\{ \frac{f_0(p) \tau_{x1}(p)}{f_0(p)} - \frac{u' f_0(p') \tau_{x1}(p')}{f_0(p')} \right\} W(p, p') dA' \\ &= f_0(p) \int \{ u \tau_{x1}(p) - u' \tau_{x1}(p') \} W(p, p') dA'. \end{aligned} \quad (43)$$

Setzen wir endlich dies in die Bedingungsgleichung (37) ein, so hebt sich $f_0(p)$ heraus, und wir erhalten für τ_{x1} , indem wir noch mit u dividieren, die Bedingungsgleichung:

$$1 = \int \left[\tau_{x1}(p) - \frac{u'}{u} \tau_{x1}(p') \right] W(p, p') dA'. \quad (44)$$

Dadurch ist also jetzt, unabhängig von der Art der Störungsfunktion φ_{x1} , eine Funktionalgleichung für τ_{x1} gewonnen, die den Wert von τ_{x1} für den untersuchten

¹²⁾ Metallernes Elektronentheorie, Dissertation Kopenhagen 1911.

¹³⁾ L. Nordheim, Ann. Physik 9, 607 (1931).

¹⁴⁾ Siehe z. B. M. Kohler a. a. O.

Impuls \mathbf{p} mit dem Wert von τ_{x1} bei allen anderen Impulsen, die aus \mathbf{p} durch Stoß hervorgehen können, ferner mit den entsprechenden Stoßwahrscheinlichkeiten, sowie endlich mit dem Verhältnis u'/u , das bei diesen Stößen auftritt, in Beziehung setzt. Gleichungen von der Form (44) sind, abgesehen von singulären Fällen, die physikalisch nicht interessieren, prinzipiell lösbar und führen zu einer Bestimmung von τ_{x1} (oder $u \tau_{x1}$) in Abhängigkeit von \mathbf{p} , falls die Funktion $W(\mathbf{p}, \mathbf{p}')$ für alle \mathbf{p} und \mathbf{p}' bekannt ist. Speziell handelt es sich hier um eine Fredholmsche Integralgleichung mit symmetrischem Kern¹⁵⁾, für die im eindimensionalen Fall fertige, wenn auch ziemlich unübersichtliche Rekursionsformeln berechnet worden sind. Für zwei- und dreidimensionale Mannigfaltigkeiten ist das Rechenproblem anscheinend noch nicht durchgeführt, dürfte aber wegen seiner fundamentalen Bedeutung für die Stoßtheorie vielleicht einer Bearbeitung wert sein. Vorläufig müssen wir uns also mit der Feststellung begnügen, daß Gl. (44) in jedem uns hier interessierenden Fall lösbar ist und zu einer eindeutigen Bestimmung von τ_{x1} in Abhängigkeit von \mathbf{p} führt.

Die Bedingungsgleichungen für τ_{y1} und τ_{z1} sind ganz analog; in denen für $\tau_{x2} \dots \tau_{z2}$ tritt dagegen überall das Produkt Geschwindigkeit mal Energie ε an die Stelle der Geschwindigkeit, z. B. wird τ_{z2} bestimmt aus:

$$1 = \int \left[\dot{\tau}_{z2}(\mathbf{p}) - \frac{u' \varepsilon'}{u \varepsilon} \tau_{z2}(\mathbf{p}') \right] W(\mathbf{p}, \mathbf{p}') dA'. \quad (45)$$

Auch dies ist eine Gleichung von demselben Typ wie (44).

§ 9. Schlußbemerkungen

Eine ausführliche Diskussion der Beziehungen (44) und (45) würde den hier gegebenen Rahmen überschreiten und überdies sofort tief in Fragen des Charakters der wellenmechanischen Stoßgesetze hineinführen, die, im Sinne der Gedankengänge von F. Bloch, R. Peierls und anderen z. B. den Hauptgegenstand der bekannten Monographie von H. Fröhlich über metallische Elektronentheorie (1936) bilden und, auch in Anwendung auf Halbleiterprobleme, in weiteren Arbeiten von H. Fröhlich¹⁶⁾, von H. Fröhlich und F. N. Mott¹⁷⁾, ferner z. B. in einer interessanten russischen Arbeit von B. Davidov und J. Smushkevitch¹⁸⁾ sowie endlich in dem bereits zitierten Buch von F. Seitz eingehend erörtert sind. Es seien deshalb hier nur einige allgemeine Bemerkungen hinzugefügt.

Zunächst gibt es gewisse Fälle, in denen die Funktionalgleichungen (44) und (45) sich so vereinfachen, daß die τ -Werte durch einfache Integration bestimmt werden können. Hierzu gehört natürlich an erster Stelle der Lorentzsche Fall des elastischen Kugelstoßes, wo alle τ gleich der für die Verlustrate maßgebenden Teilchenabklingzeit t_0 werden, deren Kehrwert dem Faktor von $\varphi(\mathbf{p})$ in (38) entspricht. Ferner gehört aber hierzu auch der allgemeine Fall des nicht erinnerungslöschenden elastischen Stoßes in isotropen Medien; es zeigt sich insbesondere hierbei, daß alle $\tau_{x1} \dots \tau_{z1}$ durch eine einzige nur vom Betrage, nicht von der Richtung, von \mathbf{p} abhängige Abklingzeit τ bestimmt sind, die ebenfalls durch einfache Integration feststellbar ist und die mit der Impulsabklingzeit identisch ist, d. h. derjenigen

¹⁵⁾ Vgl. z. B. Geiger-Scheel III, 283 ff., Gl. (1), 1928. Man überzeugt sich, daß (44) auf die dort angegebene Form gebracht werden kann.

¹⁶⁾ H. Fröhlich, Proc. Roy. Soc. London A **160**, 230 (1937); **188**, 532 (1947).

¹⁷⁾ H. Fröhlich u. F. N. Mott, Proc. Roy. Soc. London A **171**, 134 (1939).

¹⁸⁾ B. Davidov u. J. Smushkevitch, J. Physik Sow. **3**, 359 (1940).

Zeit, in der die in einer beliebigen vorgegebenen Richtung untersuchte Impuls-komponente einer Teilchengruppe (p , dV , dA) durch Zusammenstöße auf den e -ten Teil abgeklungen ist.

Es schien mir zunächst verlockend, in dieser Impulsabklingzeit, die von H. Fröhlich (Buch, S. 184/185) eingehend diskutiert worden ist, und die auch in der zitierten Arbeit von Fröhlich und Mott (1939) in den Vordergrund gestellt wird, eine Art Universalmittel zur Behandlung aller Probleme mit nicht erinnerungslöschenden Stößen zu sehen. Wie die Überlegungen des § 8 zeigen, kann aber einer Zeitkonstante, die einem einfachen Verlustvorgang (sei es der Teilchenzahl über alle möglichen Impulsbereiche dA' nach dem Stoß ermitteln lassen muß, oder des Impulses) zugeordnet ist und die sich infolgedessen durch einfache Integration keine universale Bedeutung zukommen; die Tatsache, daß sich im allgemeinen Fall die gestörte Verteilung auch in der Entstehungsrate bemerkbar macht, führt zwangsläufig zu nicht durch ein Integrationsverfahren, sondern nur durch eine Funktionalgleichung bestimmbar Zeitkonstanten. Unter diesen Umständen erscheint es immerhin befriedigend, daß überhaupt im allgemeinen Fall, wenn man sich mit der 1. Näherung begnügt, einfache Abklingbeziehungen von der Form (19a), mit einem im Prinzip aus den Stoßgesetzen berechenbaren Wert der partiellen Abklingzeiten τ_{x1} usw. für jede Teilstörung φ_{x1} usw. angegeben werden können. Was daraus für die Entstehungsrate a und für eine anschauliche Deutung des ganzen Vorgangs durch scheinbar erinnerungslöschende Stöße zu schließen ist, wurde bereits in § 6 diskutiert.

Selbstverständlich wird man bei der wirklichen Ausrechnung der τ_{x1} usw. die x -, y -, z -Achsen in die Hauptrichtungen des betreffenden Kristalls verlegt denken; bei nachträglicher beliebiger Wahl des Koordinatensystems müssen sich ja die entsprechenden Störungsfunktionen auch durch diese Hauptachsenwerte der τ_{x1} usw. ausdrücken lassen. Bei Kristallen, in denen zwei zu einer Hauptachse senkrechte Querrichtungen nicht voneinander bevorzugt sind, reduziert sich natürlich die Zahl der unabhängigen τ -Werte auf 4, bei einem regulären Kristall im allgemeinen auf 2 und im Fall der (praktisch) ohne Energieaustausch verlaufenden Stöße, wie wir schon bemerkten, auf eine einzige Zeitgröße, die der Impulsabklingzeit entspricht. In Fällen, wo keine Temperaturgradienten auftreten, vermindert sich die Zahl der Abklingzeitparameter von vornherein auf 3 bzw. 2 bzw. 1.

Nicht behandelt sind im Vorhergehenden alle Fragen höherer Näherung, wobei an erster Stelle der Halleffekt zu nennen ist, also eine Störung, die dem Produkt aus elektrischen und magnetischen Kräften proportional ist. Dieses, an sich auch für anisotrope Körper gelöste, Problem, führt zu einem $\text{div } \mathcal{E}$ -Beitrag, der von derselben Form ist wie die Beiträge 1. Näherung, kann also in engem Anschluß an die hier verwendete Darstellungsform behandelt werden. Anders ist es mit denjenigen höheren Näherungen, die auch den Energiezuwachs der Elektronen im Kraftfeld berücksichtigen; hier werden ganz neue Überlegungen maßgebend, die, wie die zitierten Arbeiten von Davidov und Smushkevitch sowie von H. Fröhlich (1947) zeigen, nicht ohne Berücksichtigung der energieverzehrenden Stöße im Gebiet hoher Elektronengeschwindigkeiten durchgeführt werden können.

Herrn Dr. E. Spenke habe ich für vielfache Diskussionen zu danken.

Pretzfeld/Oberfranken.

(Bei der Redaktion eingegangen am 9. Juli 1949.)

Berechnung von Elektronenbeweglichkeiten in Cadmiumsulfid-Einkristallen aus Wechsellichtmessungen

Von J. Fassbender und H. Lehmann

(Mit 4 Abbildungen)

Max v. Laue zum 70. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht

Die Photoleitfähigkeit von synthetisch hergestellten CdS-Einkristallen wurde in Abhängigkeit von der Modulationsfrequenz, der Intensität und der Wellenlänge des eingestrahnten Lichts gemessen. Auf der Grundlage des Energiebändermodells werden Leitfähigkeit und Modulationsgrad näherungsweise berechnet. Die Meßergebnisse werden durch die abgeleiteten Beziehungen befriedigend wiedergegeben. Die quantitative Auswertung ermöglicht eine größenordnungsmäßige Bestimmung der Beweglichkeit und Konzentration der Leitungselektronen sowie des Rekombinationskoeffizienten.

Die lichtelektrischen Eigenschaften von synthetisch hergestellten Cadmiumsulfid-Einkristallen wurden erstmals von Frerichs untersucht¹⁾, nachdem diesem die Darstellung brauchbarer Kristalle gelungen war. Eingehende Messungen zeigten, daß mittels der Begriffe des Energiebändermodells eine Beschreibung und näherungsweise rechnerische Behandlung der aufgefundenen Erscheinungen möglich ist²⁾. Eine Zusammenfassung dieser Vorstellungen, die dem Folgenden zugrunde liegen, findet sich weiter unten.

Im Rahmen der erwähnten Theorie sind die auftretenden Photoströme durch die Beweglichkeit (b) der Elektronen im Leitfähigkeitsband und durch deren Konzentration (n) bestimmt. Letztere hängt ihrerseits wieder von der absorbierten Lichtenergie und vom Rekombinationskoeffizienten (α) ab, der die Zahl der Übergänge aus dem Leitfähigkeitsband charakterisiert.

Die Größen α und n treten ebenfalls in der Theorie der Luminophore auf, und man hat in diesem Zusammenhang versucht, ihre Größenordnung abzuschätzen. De Groot³⁾ bestimmte α bei Zinksulfid aus den An- und Abklingvorgängen der Lumineszenz. Blochinzew⁴⁾ gelangte auf Grund quantenmechanischer Überlegungen zu gewissen Aussagen über den Rekombinationskoeffizienten. Die Größenordnung der angegebenen Werte für α schwankt zwischen 10^{-12} und 10^{-16} . Unter bestimmten Voraussetzungen über den Leuchtmechanismus läßt sich

¹⁾ R. Frerichs, Naturwiss. **33**, 281 (1946); Physic. Rev. **72**, 594 (1947).

²⁾ J. Fassbender, Ann. Physik (6) **5**, 33 (1949).

³⁾ W. de Groot, Physica VI, 275 (1939).

⁴⁾ D. Blochinzew, Physik. Z. d. Sowj. Un. **12**, 586 (1937).

bei Kenntnis von α auch die Elektronenkonzentration n ermitteln; Abschätzungen dieser Art sind von de Groot³⁾ und von Möglich und Rompe⁴⁾ durchgeführt worden. Auf die prinzipielle Unsicherheit eines solchen Verfahrens hat vor allem Schottky⁵⁾ hingewiesen; er erhält auf Grund seiner Voranlagerungstheorie erheblich kleinere Werte für die Konzentration der Leitungselektronen.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Bestimmung der Werte von n , b und α auf der Grundlage von Messungen der Photoleitfähigkeit bei Anregung mit Wechsellicht. Letzteres ist erforderlich, da man im Gleichlichtfall nur das Produkt aus Elektronenkonzentration und Beweglichkeit erhält.

Weitere Möglichkeiten zur Ermittlung der gesuchten Größen bestehen einmal in der oszillographischen Aufnahme von An- und Abklingkurven des Photostroms und deren Analyse. Eine quantitative Auswertung ist jedoch recht umständlich, und die erforderlichen Hilfsmittel standen nicht zur Verfügung. Zum andern gestatten Halleffekt-Messungen eine sichere Bestimmung von Elektronenkonzentration und Beweglichkeit. Sie bereiten jedoch bei den verwendeten Kristallen erhebliche experimentelle Schwierigkeiten, die teils in den geometrischen Abmessungen, teils in der örtlichen und zeitlichen Inkonzistenz der Leitfähigkeit begründet sind.

Im folgenden sind zunächst die experimentelle Anordnung und die Meßresultate angegeben. Im Anschluß daran werden die für die Auswertung wesentlichen theoretischen Gesichtspunkte erörtert, und es wird die Berechnung der oben erwähnten Größen aus den experimentellen Ergebnissen vorgenommen.

I. Durchführung der Messungen

Die verwendeten CdS-Kristalle sind nach einem von Frerichs¹⁾ angegebenen Verfahren hergestellt. Ihre Länge beträgt einige mm, Breite etwa 1 mm, ihre Dicke liegt zwischen 5 und 20 μ . Sie sind einseitig mit aufgedampften Aluminiumelektroden versehen, die einen Spalt von ungefähr 50 μ Breite freilassen, durch den das aufgestrahlte Licht eintritt. Den Elektroden wird durch zwei Kontakte eine Spannung von 20–30 Volt zugeführt. Diese erzeugt ein Feld, das quer zur Richtung des einfallenden Lichts verläuft und wegen der geringen Dicke der Kristalle annähernd homogen ist.

Untersucht wurde das photoelektrische Verhalten dieser CdS-Zellen bei Einstrahlung von monochromatischem Licht, dessen Intensität mit Frequenzen von 5 Hz bis 10000 Hz annähernd sinusförmig moduliert ist. Der ausgelöste Photostrom ist für größere Frequenzen wegen der Trägheit des Effekts nicht mehr voll durchmoduliert, so daß sich folgendes Bild ergibt (Abb. 1):

Die Lichtintensität und der Photostrom schwanken mit einer Kreisfrequenz ω . Bei zeitlicher Mittelung gilt $\bar{I}^2 = I_G^2 + \bar{I}_W^2$; hierbei ist I_G der Gleichstrommittelwert, $I_W = \sqrt{\overline{I^2}}$ der Effektivwert des Wechselstroms $I_{\max} - I_{\min}$. Die Bestimmung von I_G und I_W als Funktion von ω bildete das Ziel der experimentellen Untersuchung; außerdem mußte die Intensität des anregenden Lichtes gemessen werden.

Als Lichtquelle fand eine Quecksilberhöchstdrucklampe vom Typ HBO 500 Verwendung, deren Licht durch eine Linse parallel gemacht wurde. Nach Filterung und Modulation im parallelen Bündel wurde das Licht durch eine zweite

³⁾ F. Möglich u. R. Rompe, Physik. Z. **41**, 236 (1940).

⁴⁾ W. Schottky, ZWB, Forsch. Ber. Nr. 1972/2 (unveröffentlicht).

Linse auf den Spalt einer CdS-Zelle vereinigt. Die Messungen wurden bei zwei Wellenlängen durchgeführt: einmal im Gebiet der Grundgitterabsorption ($\lambda = 4100 \text{ \AA}$), zum andern im sogenannten Ausläufergebiet ($\lambda = 5600 \text{ \AA}$). Das erforderliche annähernd monochromatische Licht wurde aus dem Spektrum der Hg-Lampe herausgefiltert. Im ersten Fall diente hierzu folgende Kombination von Schott-Farbläsern: BG 12, UG 3, GG 13. Im Ausläufergebiet: OG 1 und BG 18. Zur Absorption von Ultrarot befand sich eine Küvette mit Kupfersulfatlösung im Strahlengang. Die Lichtintensität wurde durch vorgeschaltete Graufilter variiert.

Die Modulation des Lichtes erfolgte für Frequenzen von 5 bis 100 Hz mit einer Drehscheibe, deren Rand in Form einer Sinuskurve ausgearbeitet war, in Verbindung mit einer Spaltblende. Für größere Frequenzen fand eine Lochsirene zusammen mit einer entsprechenden Blende Verwendung. Die hiermit erzielte

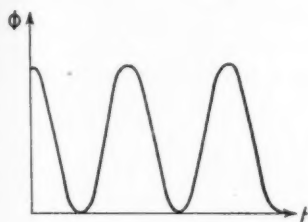


Abb. 1a.

Zeitlicher Verlauf der Lichtintensität

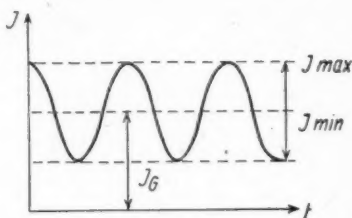


Abb. 1b.

Zeitlicher Verlauf des Photostroms

Schwankung der Intensität ist nicht genau sinusförmig. Eine Durchrechnung zeigt, daß der Anteil der Oberschwingungen einem Klirrfaktor von 15% entspricht. Indessen tragen diese Oberfrequenzen wegen des Trägheitseffekts nur wenig zum Photostrom bei, so daß der resultierende Fehler nicht über 5% liegt.

Zur Intensitätsmessung wurde eine Sperschichtphotozelle in das parallele Bündel geschwenkt, die durch Vergleich mit einem Thermoelement geeicht war. Erforderlich war ein einmaliger Vergleich der Lichtintensität am Ort der Photozelle im parallelen Bündel mit der auf den Kristallspalt auftreffenden Energie. Hierzu wurde die CdS-Zelle durch einen optischen Spalt von gleichen Abmessungen ersetzt, und die Intensitäten im parallelen Bündel und hinter dem Spalt gemessen.

Für die spätere Auswertung benötigt man die pro sec und cm^2 in den Kristallspalt eindringende Quantenzahl a [$\text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$]. Hierzu muß der am Kristall reflektierte Anteil abgezogen werden. Für $\lambda = 4100 \text{ \AA}$ ist der Reflektionskoeffizient $\approx 0,3$ (nach Institutsmessungen). Im Ausläufergebiet ist die Absorption nur gering, so daß mehrfache Reflektion an beiden Grenzflächen des Kristalls stattfindet. Die in einer bestimmten Schicht zur Absorption gelangende Quantenzahl wird also einerseits durch Reflektion an der Vorderseite des Kristalls vermindert, andererseits dadurch vergrößert, daß ein Teil der Lichtintensität die betreffende Schicht mehrmals durchsetzt und zur Absorption beiträgt. Eine nähere Betrachtung zeigt, daß diese beiden Effekte sich annähernd ausgleichen: Es ist $\mu D \ll 1$ (μ = Absorptionskoeffizient; D = Kristalldicke). Die in der Eindringtiefe z von einer Schicht der Dicke dz und 1 cm^2 Querschnitt absorbierte Quantenzahl ist $a \mu e^{-\mu z} dz \approx a \mu dz$. Hierbei ist a die gesamte diese Schicht durchsetzende Quantenzahl, die sich wie folgt berechnen läßt: Es sei R = Reflektionskoeff.,

a_0 die eingestrahlte Quantenzahl; $a_0^* = (1 - R) a_0$; a_v^* die nach v -maligem Durchdringen des Kristalls wieder in diesen reflektierte Quantenzahl. Dann gilt

$$a_v^* = (1 - R) R^v e^{-\nu \mu D} a_0 \quad a = (1 - R) a_0 \left\{ 1 + \sum_{v=1}^{\infty} (R e^{-\mu D})^v \right\}$$

$$a = \sum_{v=0}^{\infty} a_v^*; \quad a = \frac{(1 - R) a_0}{1 - R e^{-\mu D}} \approx a_0.$$

Mittels der bekannten Abmessungen des Kristallspalts läßt sich demnach die Quantenzahl a aus dem gemessenen Strom der Sperrschichtphotozelle berechnen.

Weiterhin muß für die Auswertung der Absorptionskoeffizient μ bekannt sein. Im Grundgittergebiet liegen hierfür Messungen von Mollwo an Aufdampfschichten vor⁷⁾. Demnach ist $\mu = 1,5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ für $\lambda = 4100 \text{ \AA}$. Im Ausläufergebiet wird μ durch den Grad der Selbstaktivierung bestimmt, so daß nur Messungen an den benutzten Kristallen selbst Aufschlüsse geben. Eine derartige Messung ist jedoch

wegen der geringen Dicke der Kristalle schwierig und wurde bisher nicht durchgeführt. Eine Auswertung ist also in diesem Gebiet nur unter Annahme eines bestimmten Wertes für μ möglich.

Die Bestimmung des durch die CdS-Zelle

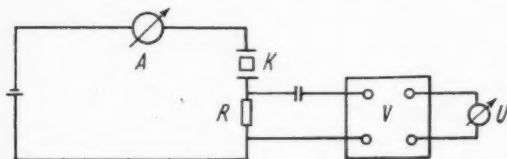


Abb. 2. Meßanordnung

fließenden Photostroms geschah in der Weise, daß der Gleichstrommittelwert am Meßinstrument A abgelesen wurde (s. Abb. 2), während der Wechselstrom I_W aus dem Spannungsabfall an einem geeignet dimensionierten Widerstand R errechnet wurde. Die Wechselspannung wurde nach Verstärkung (V) mit einem Röhrenvoltmeter U gemessen (Abb. 2).

II. Meßergebnisse

Es wurden Messungen an drei Kristallen durchgeführt und in jedem Fall die Werte von I_G und I_W für etwa 20 Frequenzen bei drei verschiedenen Lichtintensitäten (1, 2, 3) im Grundgittergebiet und bei zwei Intensitäten (4, 5) im Ausläufergebiet bestimmt. Die Dunkelströme der Zellen lagen stets unterhalb $5 \cdot 10^{-7}$ Amp., so daß sie bei den benutzten Intensitäten vernachlässigt werden konnten.

Die qualitativen Ergebnisse, insbesondere der Frequenzgang von I_G und I_W sowie deren Abhängigkeit von der anregenden Intensität stimmen für alle Kristalle überein. Die Unterschiede in der Lichtempfindlichkeit der Kristalle waren gering, so daß auch die zahlenmäßigen Resultate nur unerheblich von einander abweichen. Im folgenden sind die bei einem Kristall erzielten Ergebnisse angegeben:

Der Spalt wies folgende Abmessungen auf:

Länge = $0,285 \text{ cm}$; Breite = $5,2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$; Dicke = $5,7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$.

Der Gleichstrommittelwert ist nahezu frequenzunabhängig; er nimmt mit wachsender Modulationsfrequenz um wenige % zu. Die angeführten Zahlen stellen den Minimalwert ($\nu = 7 \text{ Hz}$) und den Maximalwert ($\nu = 10000 \text{ Hz}$) dar.

⁷⁾ Mollwo, Reichsber. f. Physik 1, 1 (1944).

Lichtintensität (a) und Gleichstrom (I_G) betrugen bei den einzelnen Meßreihen:

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
a	$2,5 \cdot 10^{14}$	$6 \cdot 10^{13}$	$3,5 \cdot 10^{12}$	$2,5 \cdot 10^{16}$	$3,0 \cdot 10^{15}$
I_G (μA)	1020—1140	433—464	34,3—37,3	119—128	33,0—35,2

Die genaue Änderung von I_G mit der Mod.-Frequenz zeigt Abb. 3 für eine Meßreihe. In Abb. 4 ist die Frequenzabhängigkeit des Wechselstroms I_W in einer doppelt logarithmischen Darstellung wiedergegeben (die gestrichelten Kurven entsprechen einer Anregung im Ausläufergebiet).

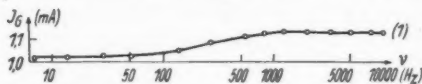


Abb. 3. Frequenzabhängigkeit des Gleichstroms I_G

III. Auswertung der Messungen im Rahmen des Bändermodells

Es soll nunmehr der Fall einer Anregung mit Wechsellicht mit den Ansätzen behandelt werden, die sich auf der Grundlage des Energiebändermodells machen lassen. Hierbei werden die Rechnungen so durchgeführt, daß die gesuchten Werte der Elektronenkonzentration und Beweglichkeit, sowie der Rekombinationskoeffizient sich aus den gemessenen Größen ergeben. Zunächst seien, die zu diesem Zweck notwendigen theoretischen Voraussetzungen zusammengestellt³⁾. Danach stellt sich der Mechanismus der Photoleitung folgendermaßen dar:

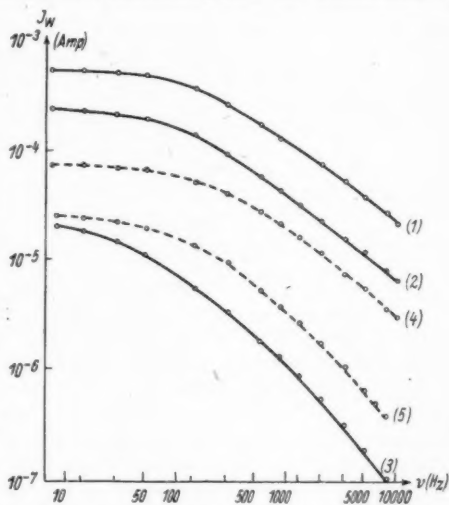


Abb. 4. Frequenzabhängigkeit des Wechselstroms I_W

1. Im Grundgittergebiet werden bei Einstrahlung von Licht Elektronen aus dem gefüllten Valenzband (V -Band) in das leere Leitfähigkeitsband (L -Band) gehoben. Sie rekombinieren nach einem bimolekularen Gesetz, evtl. nachdem sie vorübergehend in den Haftstellen (H) angelagert und wieder abgelöst wurden. Die Löcher im V -Band werden zunächst durch Übergänge aus den Aktivatortermen (A) besetzt, so daß die Rekombination aus dem L -Band im wesentlichen in die Aktivatoratome führt. Dies bewirkt eine Lokalisierung der positiven Ladungen, so daß bei Anlegen eines äußeren Feldes ein Stromtransport in erster Näherung nur durch die Elektronen des L -Bandes stattfindet, die im Feld eine gerichtete Geschwindigkeit erlangen.

2. Im Ausläufergebiet erfolgt die Anregung aus den Aktivatoratomen in das L -Band oder aus dem V -Band in die Haftstellen. In beiden Fällen ist die positive Ladung nach kurzer Zeit lokalisiert.

3. Bei Vorliegen eines äußeren Feldes wird durch die unbewegliche positive Raumladung ein Übertritt von Elektronen aus der Kathode ins L -Band des Kristalls ermöglicht, so daß die Neutralität gewahrt bleibt. Diese Annahme wird durch die Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes in einem weiten Bereich gestützt und ermöglicht eine Deutung des „Verstärkungsfaktors“.

4. Die obigen Gesichtspunkte ermöglichen eine näherungsweise rechnerische Behandlung der Photoleitfähigkeit. Die Beweglichkeit der Löcher wird gleich Null gesetzt. Diffusionsvorgänge und der Einfluß der Haftstellen werden nicht berücksichtigt. Das äußere Feld wird homogen angenommen. Es sei:

n = Konzentration der L -Elektronen (cm^{-3})

= Konzentration der unbesetzten Akt.-Atome

α = Rekombinationskoeffizient

μ = Absorptionskoeffizient (cm^{-1})

b = Beweglichkeit der L -Elektronen ($\text{cm} \cdot \text{sec}^{-1}/\text{Volt} \cdot \text{cm}^{-1}$)

E = äußere Feldstärke = V/B ; V = Zellenspannung

e = Elementarladung

a = anregende Quantenzahl ($\text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$)

L, B, D = Länge, Breite, Dicke des Spalts

z = Schichttiefe ($0 \leq z \leq D$).

Für die L -Elektronen ergibt sich die Bilanz:

$$\frac{dn(z)}{dz} = \alpha \mu e^{-\mu z} - \alpha n^2. \quad (1)$$

Für den Strom gilt:

$$I = eEL \int_0^D b \cdot n \cdot dz. \quad (2)$$

Im Grundgittergebiet ist $\mu D \gg 1$; n fällt exponentiell mit der Schichttiefe ab. Im Ausläufergebiet kann (wegen $\mu D \ll 1$) n als unabhängig von z betrachtet werden.

5. Bei Gleichlichterregung sollte (nach Erreichen des stationären Zustandes) $n \sim a^{1/2}$ sein. Experimentell findet man $I \sim a^\gamma$. γ hat für jeden Kristall einen bestimmten Wert, wobei im allgemeinen $0,5 < \gamma < 1$. Bei großen Intensitäten beobachtet man eine ziemlich rasche Änderung des Exponenten, und bei weiterer Steigerung der Einstrahlung ist dann $I \sim a^{\gamma_1}$; $\gamma_1 < \gamma$.

Eine Deutung dieses Verhaltens ist möglich durch

a) Abweichungen vom bimolekularen Rekombinationsverlauf durch den Einfluß der Haftstellen,

b) Abhängigkeit der Beweglichkeit von der Konzentration der L -Elektronen.

Da in unserem Fall die obigen Vorstellungen zur Erlangung quantitativer Aussagen verwendet werden sollen, ist es erforderlich, bestimmte Annahmen über den Vorgang zu machen, der die unter (5) erwähnte Abhängigkeit $I \sim a^\gamma$ zur Folge hat. Es ist selbstverständlich nicht ausgeschlossen, daß diese auf einem Effekt beruht, der nicht in den Rahmen der bisherigen Theorie fällt, und eine Modifikation derselben erforderlich machen könnte. Es wurde bereits erwähnt, daß sich mit Hilfe des Bändermodells zwei Möglichkeiten zur Deutung der Beziehung $I \sim a^\gamma$ bieten. Diese sind:

a) In der Differentialgleichung (1) stellt α wegen der Mitwirkung der Haftstellen nicht unmittelbar die Wahrscheinlichkeit des Übergangs $L \rightarrow A$ dar, sondern

es kommt ihm nur formale Bedeutung zu, und seine Größe wird vom Einfluß der Haftstellen auf die Rekombination abhängen. Dieser Einfluß richtet sich nach der Zahl der besetzten Haftstellen, und da letztere von n abhängt, wird man erwarten, daß α ebenfalls konzentrationsabhängig ist. Über die Art der Beziehung zwischen α und n wird man aus der Theorie heraus nur Aussagen machen können, wenn die energetische Verteilung der Haftstellen bekannt ist. Hingegen ist α als Funktion von n im Gleichlichtfall experimentell gegeben, wenn man annimmt, daß die Beziehung $I \sim a^\gamma$ auf variablem α beruht. Bei Wechsellicht wird α den Schwankungen von n nicht momentan folgen. Da die Abhängigkeit $\alpha(n)$ durch die Änderung der Haftstellenbesetzung mit n bewirkt wird, sollte sich die Trägheit des Effekts bemerkbar machen, wenn der reziproke Wert der Modulationsfrequenz mit der mittleren Lebensdauer eines L -Elektrons bis zur Anlagerung an eine Haftstelle vergleichbar wird; d. h. für große Frequenzen sollte γ sich dem Wert $1/2$ nähern.

b) Eine Abhängigkeit der Beweglichkeit der L -Elektronen von deren Konzentration dürfte in einem Idealkristall nicht vorliegen, solange diese Konzentration nicht Werte erreicht, die eine Entartung zur Folge haben. In unserem Fall liegt im wesentlichen eine Boltzmann-Verteilung vor. Die Zahl der L -Elektronen mit der Energie E ist $n(E) = n \cdot f(E)$ und die mittlere Beweglichkeit $b = \int b(E) f(E) dE$ ist unabhängig von n . Anders liegen die Verhältnisse jedoch, wenn die L -Elektronen durch vorübergehende Lokalisation in den Haftstellen in ihrer Bewegung in Feldrichtung beeinflusst werden. Da die Wechselwirkung mit den Haftstellen konzentrationsabhängig ist, wird man dies auch für die Beweglichkeit erwarten. Über die Art der Beziehung $b = b(n)$ gilt entsprechendes wie im Fall (a).

Die beiden besprochenen Möglichkeiten sollen hinsichtlich der Wechsellichtanregung getrennt untersucht werden, da sich zunächst nicht angeben läßt, welche von ihnen den größeren Beitrag liefert. Es wird sich zeigen, daß die Werte von n , b , und α nur wenig davon abhängen, welche der beiden Annahmen gemacht wird, und daß auch der Wert des Exponenten γ auf die Größenordnung keinen Einfluß ausübt. Wir werden uns bei der Rechnung auf größere Modulationsfrequenzen beschränken; genauer auf Frequenzen für die $\lambda = I_G/I_W > 10$. Dies ist nach den Resultaten der Messung für $\nu > 1500$ Hz stets erfüllt. Unter dieser Voraussetzung erhält man einfache Näherungsausdrücke für die gesuchten Größen.

a) Berechnung von I_G und I_W für den Fall konstanter Beweglichkeit

Es sei $\alpha = \alpha(n)$; $b = \text{const}$; $\frac{1}{\gamma} = \beta$ ($1 < \beta < 2$).

Bei Gleichlichtanregung ist im Ausläufergebiet

$$I = e \cdot E \cdot L \cdot D \cdot b \cdot n = \text{const } a^\gamma; n = \left(\frac{a \mu}{\alpha} \right)^{1/\beta} = k_1 (a \mu)^\gamma;$$

da γ im Grundgittergebiet denselben Wert hat, setzen wir allgemein

$$n(z) = \left(\frac{a \mu}{\alpha} \right)^{1/\beta} e^{-\frac{\mu z}{2}} = k_1 \cdot (a \mu)^\gamma e^{-\gamma \mu z}; \quad (3)$$

$$\alpha(z) = \frac{1}{k_1^\beta \cdot n(z)^{2-\beta}}. \quad (4)$$

Hiermit ist die Art der Abhängigkeit $\alpha(n)$ festgelegt. Die Konstante k_1 ist als Rechengröße zu betrachten, die später eliminiert wird. Da die Beziehung (4)

auch im Wechsellichtfall gelten soll, folgt für diesen

$$\frac{dn(t)}{dt} = a (1 + \cos \omega t) \mu e^{-\mu z} - \left(\frac{n}{k_1}\right)^\beta. \quad (5)$$

Eine exakte Lösung dieser Differentialgleichung ist nicht möglich. Die uns interessierende Lösung $n(t)$ wird (abgesehen von Anklingvorgängen) periodisch mit $2\pi/\omega$ sein. Zur Gewinnung einer Näherungslösung wird n als Fourierreihe angenommen.

$$n = A_0 + \sum_{\nu} (A_{\nu} \cos \nu \omega t + B_{\nu} \sin \nu \omega t) = A_0 + \sum_{\nu} c_{\nu} \cos (\nu \omega t - \varphi_{\nu}) \quad (6)$$

n^β erhält man durch Reihenentwicklung aus (6). Diese Ausdrücke werden in (5) eingesetzt, und die Fourierkoeffizienten A_0, A_1, B_1 approximativ so bestimmt, daß die Grundschwingung der Differentialgleichung genügt. A_2, B_2 usw. können dann sukzessiv angenähert werden. Dies Verfahren setzt voraus, daß die Oberschwingungen in 1. Näherung vernachlässigt werden können. Eine Berechtigung hierfür läßt sich in der folgenden Weise geben: Der Fehler wird für $\beta = 2$ am größten sein, denn im linearen Fall $\beta = 1$ sind überhaupt keine Oberschwingungen vorhanden; ihr Anteil wird also mit wachsender Abweichung von der Linearität zunehmen. Für $\omega \rightarrow 0$ läßt sich die genaue Lösung der Diff.-Gl. angeben, da dann n den Schwankungen der Intensität trägheitslos folgt. Durch Entwicklung dieser Funktion $n = k_1 \{a \mu (1 + \cos \omega t)\}^{1/\beta}$; ($\beta = 2$) ergeben sich die exakten Werte der Fourierkoeffizienten a_0, a_1, b_1 usw. Diese seien mit den Näherungswerten verglichen, die man nach dem geschilderten Verfahren für $\omega \rightarrow 0$ erhält ($z = 0$ gesetzt):

$$\begin{aligned} a_0 &= 0,9 k_1 (a \mu)^{1/2} & A_0 &= 0,916 k_1 (a \mu)^{1/2} \\ a_1 &= 0,6 k_1 (a \mu)^{1/2} & A_1 &= 0,575 k_1 (a \mu)^{1/2} \\ b_1 &= 0 & B_1 &= 0 \\ a_2 &= -0,12 k_1 (a \mu)^{1/2} & A_2 &= -0,093 k_1 (a \mu)^{1/2} \\ b_2 &= 0 & B_2 &= 0 \end{aligned}$$

Der Fehler ist also für $\omega \rightarrow 0$ klein, und nimmt mit wachsendem ω weiter ab, da dann der Anteil der Oberwellen noch geringer ist. So findet man für $\omega = \frac{2}{k_1} (a \mu)^{1/2}$

$$\begin{aligned} A_0 &= 0,97 k_1 (a \mu)^{1/2} & A_2 &= 0,013 k_1 (a \mu)^{1/2} \\ A_1 &= 0,25 k_1 (a \mu)^{1/2} & B_2 &= -0,007 k_1 (a \mu)^{1/2} \\ B_1 &= 0,26 k_1 (a \mu)^{1/2}. \end{aligned}$$

Ein weiterer Fehler entsteht durch die für $\beta \neq 2$ notwendige Reihenentwicklung für n . Unter Berücksichtigung von Gliedern der Größenordnung $\left(\frac{C_1}{A_0}\right)^2$ einschließlich erhält man

$$n^\beta = A_0^\beta \left\{ 1 + \frac{\beta(\beta-1)}{4A_0^2} \sum C_\nu^2 + \frac{\beta}{A_0} \sum C_\nu \cos (\nu \omega t - \varphi_\nu) \right\}. \quad (7)$$

Nach den Meßergebnissen ist die Voraussetzung $\left(\frac{C_1}{A_0}\right)^2 \approx \left(\frac{I_w}{I_a}\right)^2 \ll 1$ bereits für Frequenzen von einigen hundert Hertz erfüllt. Durch Einsetzen von (6) und (7)

in (5) folgt:

$$(5) \quad A_0^{\beta-2} \left\{ \frac{\beta^2 A_0^{2\beta}}{k_1^{2\beta}} - \frac{a \mu \beta^2 A_0^\beta}{k_1^\beta} e^{-\mu z} + \frac{(a \mu)^2 \beta (\beta-1) e^{-2\mu z}}{4} \right\} = \omega^2 (k_1^\beta a \mu e^{-\mu z} - A_0^\beta) \quad (8)$$

$$4 (k_1^\beta a \mu e^{-\mu z} - A_0^\beta) = \beta (\beta-1) \sum C_\nu^2.$$

$$A_1 = \frac{\beta A_0^{\beta-1} a \mu e^{-\mu z}}{\beta^2 k_1^{-\beta} A_0^{2(\beta-1)} + k_1^\beta \omega^2}; \quad (9)$$

$$B_1 = \frac{\omega a \mu e^{-\mu z}}{\beta^2 k_1^{-2\beta} A_0^{2(\beta-1)} + \omega^2}. \quad (10)$$

Der Gleichstrom I_G ist für $\beta = 1$ frequenzunabhängig. Für $\beta = 2$ sinkt er (s. oben) für $\omega \rightarrow 0$ um etwa 10% gegenüber seinem Höchstwert für $\omega \rightarrow \infty$. Wenn $\beta \neq 2$ ist die Frequenzabhängigkeit noch geringer. Es ist daher erlaubt, diesen Höchstwert zu benutzen, wenn I_G als Faktor auftritt.

1. Im Ausläufergebiet sind alle Größen unabhängig von z . Es gilt:

$$I = e \cdot E \cdot L \cdot D \cdot b \cdot n; \quad \bar{I}^2 = I_G^2 + \bar{I}_W^2 = (e E L D)^2 b^2 \left\{ A_0^2 + \sum \frac{C_\nu^2}{2} \right\}$$

$$I_G = e E L D b A_0; \quad (11)$$

$$I_W = e E L D b \cdot 2^{-1/2} \cdot \sqrt{\sum C_\nu^2}. \quad (12)$$

Aus (8) folgt

$$A_0^\beta = \frac{k_1^{2\beta}}{2\beta^2 A_0^{\beta-2}} \left\{ \frac{\beta^2 a \mu A_0^{\beta-2}}{k_1 \beta} - \omega^2 + [\beta^3 k_1^{-2\beta} (a \mu)^2 A_0^{2(\beta-2)} + 2\beta^2 k_1^{-\beta} a \mu \omega^2 A_0^{\beta-2} + \omega^4]^{1/2} \right\}$$

$$A_0^\beta \approx k_1^\beta a \mu \left\{ 1 - \frac{\beta (\beta-1) k_1^{-\beta} a \mu A_0^{\beta-2}}{4 (\beta^2 k_1^{-\beta} a \mu A_0^{\beta-2} + \omega^2)} \right\}; \quad \lim_{\omega \rightarrow \infty} A_0 = k_1 (a \mu)^\gamma$$

unter Benutzung dieses Wertes für $A_0^{\beta-2}$ ist

$$I_W = \frac{e E L D b a \mu}{\sqrt{2 \{ \beta^2 + k_1^{-2} (a \mu)^{2(1-\gamma)} + \omega^2 \}^{1/2}}} \quad (13)$$

für größere Frequenzen also:

$$I_G = e E L D b k_1 (a \mu)^\gamma; \quad (14)$$

$$I_W = \frac{e E L D b a \mu}{\sqrt{2 \cdot \omega}}. \quad (15)$$

Wenn $\lambda = I_G/I_W = 10$ ist der durch Benutzung von (15) an Stelle von (13) entstehende Fehler kleiner als 4%.

2. Im Grundgittergebiet ist ($N = \int n dz$).

$$I = e E L b N; \quad \bar{I}^2 = I_G^2 + \bar{I}_W^2 = (e E L b)^2 \bar{N}^2$$

$$N = \int A_0 dz + \sum_\nu \{ \cos \nu \omega t \int A_\nu dz + \sin \nu \omega t \int B_\nu dz \}$$

$$\bar{N}^2 = [\int A_0 dz]^2 + 1/2 \sum_\nu \{ [\int A_\nu dz]^2 + [\int B_\nu dz]^2 \}$$

$$I_G = e E L b \int_0^D A_0 dz; \quad I_W = \frac{e E L b}{\sqrt{2}} \left[\sum_\nu \{ [\int A_\nu dz]^2 + [\int B_\nu dz]^2 \} \right]^{1/2}$$

bei Vernachlässigung der Oberfrequenzen also

$$I_W = \frac{e E L b}{\sqrt{2}} \{ [\int A_1 dz]^2 + [\int B_1 dz]^2 \}^{1/2},$$

aus den Gln. (6) bis (10) folgt

$$A_1(z) \approx \frac{\beta k_1^{-1} (a \mu)^{2-\gamma} e^{-(2-\gamma)\mu z}}{\beta^2 k_1^{-2} (a \mu e^{-\mu z})^{2(1-\gamma)} + \omega^2}$$

$$B_1(z) \approx \frac{\omega a \mu e^{-\mu z}}{\beta^2 k_1^{-2} (a \mu e^{-\mu z})^{2(1-\gamma)} + \omega^2},$$

daraus für größere Frequenzen

$$A_1 \approx \beta k_1^{-1} (a \mu e^{-\mu z})^{2-\gamma} \omega^{-2}; \quad B_1 \approx a \mu e^{-\mu z} \omega^{-1}$$

$$\int A_1 dz = \frac{\beta a^{2-\gamma} \mu^{1-\gamma}}{k_1 (2-\gamma) \omega^2}; \quad \int B_1 dz = \frac{\alpha}{\omega}; \quad \int \frac{A_1 dz}{B_1 dz} < 1 \text{ wenn } \omega > \frac{\beta (a \mu)^{1-\gamma}}{(2-\gamma) k}.$$

Dann liefert also A_1 nur einen unbedeutenden Anteil zum Wechselstrom (Phasenverschiebung $\rightarrow 90^\circ$). Die hierzu notwendige Bedingung wurde bereits oben benutzt. Von ihrem Zutreffen für $\lambda > 10$ überzeugt man sich durch Integration der ursprünglichen Ausdrücke für A_1 und B_1 bei vorgegebenen Werten von β . Es ist also

$$I_G = e E L b \cdot \beta \cdot k_1 a^\gamma \mu^{\gamma-1}; \quad I_W = \frac{e E L b a}{\sqrt{2} \omega}. \quad (16)$$

Die erhaltenen Ausdrücke für I_G und I_W gestatten eine Berechnung von n , b und α .

b) Berechnung von I_G und I_W im Falle eines konstanten Rekombinationskoeffizienten

$$b = b(n); \quad \alpha = \text{const.}$$

Im Ausläufergebiet ist bei Gleichlichtanregung

$$I = e E L D b n = \text{const } a^\gamma,$$

wir setzen daher allgemein

$$b(z) \cdot n(z) = k_2 \left(\frac{a \mu}{\alpha} \right)^\gamma e^{-\gamma \mu z} = k_2 n(z)^{2\gamma}; \quad I = e E L k_2 \int_0^D n^{2\gamma} dz, \quad (17)$$

hierbei bestimmt sich $n(z)$ aus der Differentialgleichung

$$\frac{dn(z)}{dz} = a \mu (1 + \cos \omega z) e^{-\mu z} - \alpha n^2$$

für deren näherungsweise Lösung das unter (a) erwähnte Verfahren benutzt wird.

$$n(z) = A_0 + \sum (A_v \cos v \omega t + B_v \sin v \omega t z).$$

Durch Entwicklung folgt

$$n^{2\gamma}(z) = A_0^{2\gamma} + \gamma (2\gamma - 1) A_0^{2(\gamma-1)} \left\{ \frac{a \mu}{\alpha} e^{-\mu z} - A_0^2 \right\}$$

$$+ 2\gamma A_0^{2\gamma-1} \cdot \sum C_v \cos(v \omega t - \varphi_v).$$

aus (8) erhält man

$$A_0^{2\gamma}(z) \approx \left(\frac{a\mu}{\alpha}\right)^\gamma e^{-\gamma\mu z} \left\{1 - \frac{a\mu\alpha e^{-\mu z}}{2(4a\mu\alpha e^{-\mu z} + \omega^2)}\right\}^\gamma,$$

so daß für größere Frequenzen

$$A_0^{2\gamma}(z) = \left(\frac{a\mu}{\alpha}\right)^\gamma e^{-\gamma\mu z}.$$

Demnach gilt für I_G (dessen Frequenzabhängigkeit wieder gering ist) und für I_W

$$I_G = eELk_2 \left(\frac{a\mu}{\alpha}\right)^\gamma \cdot \int_0^D e^{-\gamma\mu z} dz \quad (18)$$

$$I_W = eELk_2 \sqrt{2\gamma} \left\{ \sum_\nu [f A_0^{2\gamma-1} A_\nu dz]^2 + [f A_0^{2\gamma-1} B_\nu dz]^2 \right\}^{1/2}.$$

1. Im Ausläufergebiet ist

$$I_G = eELDk_2 \left(\frac{a\mu}{\alpha}\right)^\gamma \quad (19)$$

I_W ergibt sich mit (8) und (17)

$$I_W = eELDk_2 \sqrt{2\gamma} A_0^{2\gamma-1} \sqrt{\sum C_\nu^2} = \frac{eELDk_2 \sqrt{2\gamma} (a\mu)^\gamma \alpha^{1/2} \alpha^{1/2-\gamma}}{\{4a\mu\alpha + \omega^2\}^{1/2}}$$

für größere Frequenzen also

$$I_W = eELDk_2 \sqrt{2\gamma} (a\mu)^{1/2} + \gamma \alpha^{1/2-\gamma} \omega^{-1} \quad (20)$$

und schließlich nach Einsetzen von k_2 aus (17)

$$I_W = \frac{\sqrt{2}}{\beta\omega} \cdot eELDb a \mu; \quad \alpha^{1/2} = \frac{\beta\omega}{\sqrt{2\lambda}(a\mu)^{1/2}}.$$

2. Grundgittergebiet:

$$I_G = eELk_2 \beta \left(\frac{a\mu}{\alpha}\right)^\gamma \mu^{-1}. \quad (21)$$

Zur Berechnung von I_W seien die Oberschwingungen vernachlässigt.

$$I_W = eELk_2 \sqrt{2\gamma} \left\{ [f A_0^{2\gamma-1} A_1 dz]^2 + [f A_0^{2\gamma-1} B_1 dz]^2 \right\}^{1/2}.$$

Mit den Ausdrücken (9) und (10) für A_1 und B_1 folgt für $\lambda > 10$

$$A_0^{2\gamma-1} A_1 = 2(a\mu e^{-\mu z})^{1+\gamma} \alpha^{1-\gamma} \cdot \omega^{-2}$$

$$A_0^{2\gamma-1} B_1 = (a\mu e^{-\mu z})^{\gamma+1/2} \alpha^{-(\gamma+1/2)} \cdot \omega^{-1}$$

$$\int A_0^{2\gamma-1} A_1 dz = \frac{2}{(\gamma+1)} \cdot \frac{a^{\gamma+1} \mu^\gamma \alpha^{1-\gamma}}{\omega^2}$$

$$\int A_0^{2\gamma-1} B_1 dz = \frac{a^{\gamma+1/2} \left(\frac{\mu}{\alpha}\right)^{\gamma-1/2}}{(\gamma+1/2)\omega}; \quad \frac{\int A_0^{2\gamma-1} A_1 dz}{\int A_0^{2\gamma-1} B_1 dz} = \frac{(a\mu\alpha)^{1/2}}{\omega} < 1$$

$$I_W = \frac{eELk_2 \sqrt{2\gamma} a^{\gamma+1/2} \left(\frac{\mu}{\alpha}\right)^{\gamma-1/2}}{(\gamma+1/2)\omega}; \quad \alpha^{1/2} = \frac{\beta(\beta+2)\omega}{2^{3/2}\lambda(a\mu)^{1/2}}. \quad (22)$$

IV. Diskussion der Ergebnisse

Die mit den Ansätzen (a) und (b) gewonnenen Resultate, sowie einige weitere Beziehungen, die sich unmittelbar aus ihnen ergeben, sind im folgenden zusammengestellt:

Ausläufergebiet:

(a)	(b)
$b = \frac{\sqrt{2} \omega I_W}{e E L a \mu D}$	$b = \frac{\beta \omega I_W}{\sqrt{2} e E L a \mu D}$
$\alpha = \frac{2 \omega^2}{\lambda^2 a \mu}$	$\alpha = \frac{\beta^2 \omega^2}{2 \lambda^2 a \mu}$
$n = \frac{\lambda a \mu}{\sqrt{2} \omega}$	$n = \frac{\sqrt{2} \lambda a \mu}{\beta \omega}$
$\lambda = \frac{\sqrt{2} \omega k_1}{(a \mu)^{1-\gamma}} = \frac{\sqrt{2} \omega}{(a \mu \alpha)^{1/2}}$	$\lambda = \frac{\beta \omega}{\sqrt{2} (a \mu \alpha)^{1/2}}$

Grundgittergebiet:

$n(0) = n$ für $z = 0$; entsprechend $b(0)$ und $\alpha(0)$

$b = \frac{\sqrt{2} \omega I_W}{e E L a}$	$b(0) = \frac{(\beta + 2) \omega I_W}{2^{1/2} e E L a}$
$\alpha(0) = \frac{2 \beta^2 \omega^2}{\lambda^2 a \mu}$	$\alpha = \frac{\beta^2 (\beta + 2)^2 \omega^2}{2^3 \lambda^2 a \mu}$
$n(0) = \frac{\lambda a \mu}{\sqrt{2} \beta \omega}$	$n(0) = \frac{2^{1/2} \lambda a \mu}{\beta (\beta + 2) \omega}$
$\lambda = \frac{\sqrt{2} \beta \omega k_1}{(a \mu)^{1-\gamma}} = \frac{\sqrt{2} \beta \omega}{(a \mu \alpha(0))^{1/2}}$	$\lambda = \frac{\beta (\beta + 2) \omega}{2^{1/2} (a \mu \alpha)^{1/2}}$

Es zeigt sich also, daß die nach (a) und (b) erhaltenen Ausdrücke nur unerheblich voneinander abweichen. Für $\beta = 2$ sind sie natürlich identisch, aber auch in dem extremen Fall $\beta = 1$ unterscheiden sie sich im Grundgittergebiet lediglich um einen Faktor 1,33 für n und b (1,75 für α); im Ausläufergebiet um einen Faktor 2 (bzw. 4 für α).

Ein Vergleich der aus den theoretischen Vorstellungen abgeleiteten Beziehungen für die Photoströme I_G und I_W mit den Meßresultaten zeigt, daß eine Übereinstimmung besteht, deren Grad man angesichts des Näherungscharakters von Ansatz und Lösung wohl als befriedigend bezeichnen kann. Im einzelnen sei hierzu folgendes angeführt:

1. Für den Gleichstrommittelwert ergibt sich nach der Theorie eine geringe Frequenzabhängigkeit derart, daß mit wachsender Frequenz eine Zunahme von einigen Prozent erfolgen soll. Dies wird durch die Messungen bestätigt.

2. Der Wechselstrom ist für größere Frequenzen nach beiden Ansätzen umgekehrt proportional zur Frequenz (unabhängig vom Exponenten β). In einer doppelt logarithmischen Darstellung sollten die Frequenzkurven (für $\lambda > 10$) Geraden sein, die unter 45° abfallen. Ein Vergleich mit Abb. 4 zeigt, daß der Abfall meist etwas schwächer ist, doch sind die Abweichungen gering.

3. Im Fall (a) ist bei fester Frequenz $I_W \sim a$; im Fall (b) ist bei fester Frequenz $I_W \sim a^{\gamma+1/2}$.

Der Exponent γ wurde bei dem verwendeten Kristall durch Gleichlichtmessungen zu 0,85 bestimmt. Für Elektronenkonzentrationen, die bei den angegebenen Spaltabmessungen Photoströme $> 0,7$ mA bewirken, ist $\gamma = 0,55$. Die beobachtete Intensitätsabhängigkeit ist beim Vergleich der Meßreihen 1:2 nahezu $I_W \sim a$. Zwischen den Meßreihen 2:3 wird sie hingegen besser durch $I_W \sim a^{1,3}$ wiedergegeben. Dies läßt sich durch die verschiedenen Exponenten deuten, und würde für eine konzentrationsabhängige Beweglichkeit sprechen. Die beiden anderen untersuchten Kristalle zeigen ein ähnliches Verhalten. Indessen dürften nur ausgedehntere Messungen hierüber endgültige Aussagen gestatten.

4. Im Falle (a) erhält man bei festem ω gleiche Wechselströme im Grundgitter- und Ausläufergebiet, wenn für die anregenden Intensitäten $a_g = a_a \mu_a D$ gilt.

Im Falle (b) ergibt die gleiche Bedingung (α_a, α_g s. unten):

$$a_g = \frac{\{D(\gamma+1)\}^{\frac{1}{\gamma+1/2}}}{\frac{\gamma-1/2}{\gamma+1/2}} a_a \mu_a \approx 0,1 \cdot a_a \mu_a D.$$

$$\left(\mu_g \frac{\alpha_a}{\alpha_g}\right)^{\gamma+1/2}$$

Mit den gemessenen Werten von I_W und a folgt hieraus für μ bei 5600 Å:

$$(a) \mu \approx 2 \text{ cm}^{-1}$$

$$(b) \mu \approx 20 \text{ cm}^{-1}.$$

Eine direkte Bestimmung des Absorptionskoeffizienten sollte deshalb eine Klärung der Frage ermöglichen, welcher der beiden Fälle überwiegt.

5. Abb. 4 zeigt in Verbindung mit den angegebenen I_g -Werten, daß für gleiche Wechselströme im Grundgitter- und Ausläufergebiet bei festem ω : $\lambda g/\lambda a \approx 2$. Die übrigen Kristalle verhalten sich ähnlich. Dies bedeutet bei einem Zutreffen der theoretischen Vorstellungen, daß der Rekombinationskoeffizient im Grundgitter- bei gleichen n -Werten eine andere Größe hat als im Ausläufergebiet. Genauer ist im Fall (a):

$$\frac{\lambda_g}{\lambda_a} = \beta^\beta \cdot \left(\frac{\alpha_g}{\alpha_a}\right) \cdot (D \mu_g)^{1-\beta}; \quad \frac{\alpha_a}{\alpha_g} \approx 4.$$

Im Fall (b) gilt:

$$\frac{\alpha_a}{\alpha_g} = \left(\frac{4}{\beta+2}\right)^{\frac{2\gamma+1}{2\gamma}} \{(\gamma+1/2) D \mu_g\}^{\beta/2} \approx 25.$$

6. Die mittlere Lebensdauer der Elektronen im L -Band läßt sich in einfacher Weise angeben:

Nach (a) rekombinieren pro sec $(n/k_1)^\beta$ Elektronen; dies entspricht einer mittleren Lebensdauer $\tau = k_1^\beta \bar{n}^{\beta-1}$ für den zeitlichen Mittelwert \bar{n} . Moduliert man das anregende Licht mit einer Frequenz $\nu_0 = 1/\tau$, so erhält man nach (13) $\lambda \approx 9$.

Für den Fall (b) findet man auf analoge Weise für $\gamma_0 = 1/\tau$: $\lambda \approx 4,6 \cdot \beta$. Die Werte für τ kann man also den Meßergebnissen entnehmen. Demnach ist

$$\tau = 2 \cdot 10^{-8} \text{ bis } 5 \cdot 10^{-4} \text{ sec.}$$

7. Eine Berechnung der Elektronenkonzentration, Beweglichkeit und des Rekombinationskoeffizienten nach den angegebenen Formeln liefert folgende Ergebnisse:

Beweglichkeit ($\text{cm} \cdot \text{sec}^{-1} / \text{Volt} \cdot \text{cm}^{-1}$)					
ν (Hz)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
1250	22	30	13,2	40,4	
2000	26	34,2	13,4	42	36
3333	29,2	39	12,0	43	38
5000	34,6	44	11,5	40,5	41
8000	39	46,5	9,6	42	43
10000	38	46,5			43,5

Die im Ausläufergebiet (4 und 5) angegebenen Werte beziehen sich auf einen Absorptionskoeffizienten. $\mu = 2 \text{ cm}^{-1}$; d. h. sie entsprechen der Annahme konstanter Beweglichkeit. Im anderen Fall wäre $\mu = 20 \text{ cm}^{-1}$ und die Beweglichkeiten in diesem Gebiet ergeben sich um eine Größenordnung kleiner. Die mit ω etwas ansteigenden b -Werte drücken die Tatsache aus, daß I_W mit der Frequenz nicht ganz so stark abfällt, wie es theoretisch zu erwarten wäre. Die Werte für n und α schwanken ebenfalls etwas mit der Frequenz. Für $\nu = 5000 \text{ Hz}$ findet man:

$$\begin{array}{cccccc} n(0) & 2,2 \cdot 10^{16} & 7,4 \cdot 10^{15} & 2 \cdot 10^{15} & 7 \cdot 10^{12} & 2,5 \cdot 10^{13} \\ \alpha(0) & 8 \cdot 10^{-14} & 1,7 \cdot 10^{-13} & 1,3 \cdot 10^{-13} & 1,2 \cdot 10^{-10} & 8 \cdot 10^{-11} \end{array}$$

Größenordnungsmäßig ergibt sich also folgendes Bild:

1. Im Grundgittergebiet für eine Lichtintensität $a \approx 10^{14}$

$$n(0) \approx 10^{16}; \quad b \approx 20-40; \quad \alpha \approx 10^{-13}.$$

2. Im Ausläufergebiet ist (für $a \approx 2 \cdot 10^{16}$) je nach dem angenommenen μ -Wert:

$$(a) \mu = 2 \text{ cm}^{-1}; \quad n \approx 2 \cdot 10^{13}; \quad b \approx 30-40; \quad \alpha \approx 10^{-10}$$

$$(b) \mu = 20 \text{ cm}^{-1}; \quad n \approx 3 \cdot 10^{14}; \quad b \approx 2-3; \quad \alpha \approx 3 \cdot 10^{-12}.$$

Die angeführten Zahlen können selbstverständlich keinen Anspruch auf mehr als größenordnungsmäßige Genauigkeit erheben. Dies liegt darin begründet, daß die theoretischen Vorstellungen in quantitativer Hinsicht sicher nur eine erste Näherung darstellen. Immerhin wird man eine weitere Stütze für die qualitative Richtigkeit des zugrundegelegten Modells in der Tatsache sehen dürfen, daß sich für die ermittelten Größen durchaus plausible Werte ergeben. Diese stimmen hinsichtlich der Elektronenkonzentration und des Rekombinationskoeffizienten mit den Aussagen der Theorie der Phosphore überein. Die Elektronenbeweglichkeit entspricht etwa der von Metallen. Sie liegt zwischen den Werten, die für die Beweglichkeit in polaren Kristallen und in homöopolaren Kristallen angegeben werden. Dies steht in Einklang damit, daß Cadmiumsulfid hinsichtlich seiner Bindungsverhältnisse sicherlich zwischen polaren und homöopolaren Substanzen rangiert.

Berlin-Buch, Institut für Festkörperforschung der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

(Bei der Redaktion eingegangen am 20. Juli 1949.)

Zur Leitfähigkeitsänderung von Cadmiumsulfideinkristallen bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen

Von J. Fassbender und O. Hachenberg

(Mit 2 Abbildungen)

Max v. Laue zum 70. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht

An aus der Dampfphase gezogenen Cadmiumsulfideinkristallen wird die lichtelektrische Widerstandsänderung bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen untersucht und in Zusammenhang gebracht mit den schon bekannten lichtelektrischen Eigenschaften dieser Kristalle. Ähnlich wie bei Licht wird auch bei Röntgenbestrahlung zwischen 20 und 65 kV Strahlspannung Proportionalität zwischen der im Kristall absorbierten Energie und dem Photostrom gefunden.

Leitfähigkeitsänderung von festen Körpern bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen sind schon lange bekannt¹⁾. In einigen älteren Arbeiten wurde eine Reihe von Isolierstoffen untersucht; dabei wurde festgestellt, daß ihr Isolationswert bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen stark vermindert wird. Weiter gehen Arbeiten über die Leitfähigkeitsänderungen bei Selen und Alkalihalogenidkristallen. Bei diesen Substanzen wurde Proportionalität zwischen der Intensität der absorbierten Röntgenstrahlen und dem Photostrom gefunden. Selenzellen wurden in gewissem Umfange sogar zu Strahlungsmessungen benutzt.

Bei Cadmiumsulfideinkristallen wurde die Änderung der Leitfähigkeit bei Röntgenbestrahlung von Frerichs erkannt und eine Abschätzung des Verstärkungsfaktors (Zahl der Photoelektronen pro absorbiertes Röntgenquant) mitgeteilt²⁾. Da die Untersuchungen des lichtelektrischen Effektes an Cadmiumsulfid zu einer gewissen Klärung des Leitungsmechanismus geführt haben, schien es wichtig, auch die Leitfähigkeitsänderung bei Röntgenbestrahlung etwas genauer zu untersuchen.

Bei Bestrahlung mit Licht kommt die Photoleitfähigkeit dadurch zustande, daß Elektronen aus dem obersten gefüllten Band (Valenzband) in das nächst höhere freie Band (Leitfähigkeitsband) gehoben werden. Dem gegenüber ist der Anregungsmechanismus bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen wesentlich unübersichtlicher. Wahrscheinlich werden in dem Absorptionsprozeß Elektronen hoher Geschwindigkeit im Kristallinnern erzeugt, die dann ihrerseits in einer Reihe von Sekundärprozessen weitere Anregung bewirken. Die Anregung der von einem Röntgenquant erzeugten Elektronen läßt sich deshalb auch nur schwer abschätzen.

Experimentelles

Für die Bestrahlungsversuche wurden die schon früher benutzten Spaltzellen aus Cadmiumsulfideinkristallen verwendet. Die Zellen enthielten Kristalle von etwas 0,01 mm Dicke, 1 mm Breite und 5–10 mm Länge. Aufgedampfte Aluminiumelektroden ließen einen photoelektrisch wirksamen Spalt von 0,05 mm Breite

¹⁾ Zusammenfassende Darstellung siehe F. Kirchner, Handb. d. Exp. Phys., XXIV, I, 431 (1928). — ²⁾ R. Frerichs, Physic. Rev. **72**, 594 (1947).

frei. Das Feld und damit der Photostrom verlaufen quer zur Bestrahlungsrichtung. An den Kristall wurde eine Betriebsspannung von 40 Volt angelegt, entsprechend einer Feldstärke von 8000 Volt/cm; der Photostrom wurde mit einem Mikro-Amperemeter gemessen. Der Dunkelstrom der Zellen betrug etwa 10^{-7} Amp. und machte rund 0,5% des mittleren Photostroms aus.

Um reproduzierbare Meßergebnisse zu erhalten, mußten die Elektroden mit besonderer Sorgfalt aufgedampft werden. Kristalle, die bei Bestrahlung mit Licht ein durchaus normales Verhalten zeigten, wurden bei Röntgenbestrahlung oft schon nach Bruchteilen einer Sekunde unbrauchbar, ohne daß äußerlich eine Veränderung zu erkennen gewesen wäre. Nach einiger Lagerung zeigte sich, daß die Elektroden ablättern. Die Ursache dieses Effektes konnte noch nicht ermittelt werden.

Zur Bestrahlung wurde eine strahlungsgekühlte Röhre mit Wolframanode und Glühkathode verwandt, die mit Gleichstrom von 20–80 kV und 5 mA betrieben wurde. Die relative Intensität wurde in jedem Falle mit einem Ionisationsdosimeter kontrolliert.

Meßergebnisse

Das allgemeine Verhalten der Zellen bei Röntgenbestrahlung zeigte gegenüber der Anregung mit Licht keine Besonderheiten. Abgesehen von einem Anlaufgebiet von etwa 1 Volt steigt der Photostrom proportional mit der Saugspannung an. Die Spannungswerte, bei denen die Zellen betrieben wurden, lagen im Ohmschen Teil der Stromspannungscharakteristik.

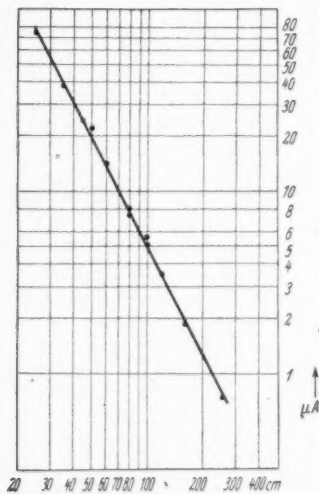


Abb. 1. Dosimeterstrom in Abhängigkeit von der Röntgenstrahlenintensität. (Abzisse ist der Abstand von der Antikathode der Röntgenröhre)

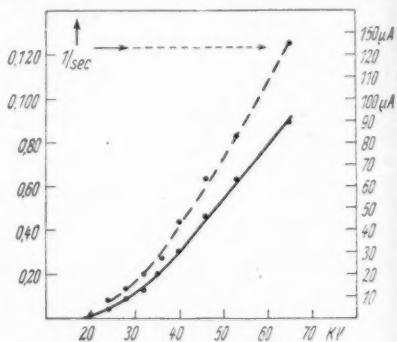


Abb. 2. Dosimeterstrom in Abhängigkeit von der Röntgenröhren-Betriebsspannung. (Gleichzeitig wurde die Röntgenstrahlenintensität mit einem Ionisationsdosimeter durch Entladung eines Elektrometers — gestrichelte Kurve — gemessen. Als Ordinate ist hier die reziproke Entladungszeit aufgetragen)

Zunächst wurde die Abhängigkeit des Photostroms von der aufgestrahlten Intensität bei festgehaltener Strahlspannung gemessen. Die Intensität wurde dabei durch Veränderungen des Abstandes von der Antikathode im Verhältnis 1:100 variiert. Der Zusammenhang zwischen dem Photostrom und der Strahlungsintensität läßt sich genau wie bei der Anregung mit Licht durch eine para-

bolische Funktion mit einem Parabelexponenten zwischen 0,8 und 1 beschreiben. Abb. 1 zeigt ein typisches Beispiel, das einen proportionalen Zusammenhang zwischen Photostrom und Intensität aufweist. Andere Kristalle zeigten mehr oder weniger deutliche Abweichungen in der Richtung eines kleineren Parabelexponenten. Mit dem Kristall der Abb. 1 wurde außerdem der Photostrom bei steigender Röhrenspannung im Bereich von 20–65 kV gemessen. Zum Vergleich wurde die Intensitätsanzeige einer Ionisationskammer benutzt. Wie aus Abb. 2 hervorgeht, sind beide Meßwerte in dem gemessenen Bereich innerhalb der Meßgenauigkeit einander proportional.

Diskussion

Die recht gute Proportionalität von Photostrom und Ionisationsstrom bei verschiedenen Anodenspannungen der Röntgenröhre ist an sich nicht recht verständlich, da sich der Absorptionsverlauf des Cadmiumsulfid infolge der höheren Ordnungszahl des Cadmiums wesentlich von dem in Luft unterscheidet. Die Wolfram-anode emittiert in dem von uns untersuchten Spannungsbereich im wesentlichen ein kräftiges Bremskontinuum zwischen etwa 0,2 und 1 Å. In diesem Gebiet liegt aber gerade die K -Absorption des Cadmiums ($K = 0,53$ Å). Zu einer genaueren Diskussion dieses Verhaltens wären Messungen mit monochromatischer Strahlung erforderlich, die sich im hiesigen Institut im Augenblick nicht durchführen ließen.

Von besonderem Interesse ist die Erklärung des hohen Photostroms bei der verhältnismäßig geringen absorbierten Energie. Die Energie, die von der Röhre in den Raumwinkel 4π ausgestrahlt wird, läßt sich durch die Formel

$$E_R = C \cdot V \cdot Z \cdot E_K$$

darstellen³⁾, wobei V die Röhrenspannung in kV, Z die Ordnungszahl des Antikathodenmaterials und E_K die Leistungs des Kathodenstrahls in Watt bedeutet. C ist eine Konstante, die zu 10^{-6} anzusetzen ist. Für den mittleren Bereich unserer Meßpunkte bei 60 kV und einer Stromstärke von 5 mA wird eine gesamte Röntgenstrahlleistung von $1,35 \cdot 10^7$ erg/sec abgestrahlt. Davon fallen in 50 cm Abstand auf die photoelektrisch wirksame Fläche der Zelle 0,85 erg/sec. Bei einer effektiven Wellenlänge von 0,5 Å entspricht dies $2,1 \cdot 10^7$ Quanten/sec. Davon werden rund 10%, das sind $2 \cdot 10^6$ Quanten/sec absorbiert. Nehmen wir an, daß die Energie der Quanten voll zur Anregung von Leitungselektronen ausgenutzt wird, so werden pro Röntgenquant von 25000 eV ($\lambda_{\text{eff}} = 0,5$ Å) bei einem Bandabstand von 2,4 Volt im Cadmiumsulfidkristall rund 10^4 Elektronen frei gemacht. Diesen Elektronen würde bei restlosem Abtransport ein Strom von $3,2 \cdot 10^{-9}$ Amp. entsprechen. Der gemessene Strom beträgt aber $8 \cdot 10^{-5}$ Å. Man beobachtet also — genau wie bei der Anregung mit Licht — eine Verstärkung mit einem Verstärkungsfaktor von rund $2 \cdot 10^4$. Diese Abschätzung gilt für eine Zelle mittlerer Empfindlichkeit; im allgemeinen schwankte der Verstärkungsfaktor um etwa eine Größenordnung.

Da bei der Berechnung des Verstärkungsfaktors die Annahme gemacht wurde, daß die absorbierte Energie vollständig in Anregungsenergie umgewandelt wird, außerdem auch für die Anregung eines Elektrons sicher mehr als 2,4 Volt (der minimale Bandabstand bei Cadmiumsulfid) erforderlich sind, so wird der Verstärkungsfaktor in Wirklichkeit größer (etwa im Mittel zu $1 \cdot 10^5$) anzunehmen sein. Cadmiumsulfidkristalle verhalten sich bei der Bestrahlung mit Röntgenstrahlen also ähnlich wie bei der Anregung mit langwelligem Licht (Ausläufergebiet). Sie stellen auf Grund des hohen Verstärkungsfaktors einen empfindlichen Indikator für Röntgenstrahlung dar.

³⁾ F. Kirchner, l. c., S. 112.

Berlin-Buch, Institut für Festkörperforschung der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

(Bei der Redaktion eingegangen am 22. Juli 1949.)

Über die Druckabhängigkeit des Kontinuums im Quecksilberhochdruckbogen

Von G. Busz und P. Schulz

(Mit 9 Abbildungen)

Max v. Laue zum 70. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht

Die Intensität der kontinuierlichen Strahlung des Quecksilberhochdruckbogens wird bei Stromstärken von 6 Amp. und 10 Amp. in einem Druckbereich von 16 Atm. bis 36 Atm. gemessen. Die Druckabhängigkeit kann durch $S_K = c_1 p^{0.7} + c_2 p^{1.75}$ wiedergegeben werden, wo c_1 und c_2 Konstanten, p den Druck bedeuten. Theoretisch entspricht das Glied mit $p^{0.7}$ der Rekombinationsstrahlung, dasjenige mit $p^{1.75}$ der Stoßmolekülstrahlung. Die Versuchsergebnisse werden demgemäß so gedeutet, daß das Kontinuum sich zusammensetzt aus Rekombinations- und Stoßmolekülstrahlung. Bei kleinen Stromdichten und hohen Drucken überwiegt die Stoßmolekülstrahlung, bei hohen Stromdichten und niederen Drucken dagegen die Rekombinationsstrahlung.

Trotz einer größeren Anzahl von Untersuchungen ist die Deutung der kontinuierlichen Strahlung des Quecksilberhochdruckbogens noch nicht eindeutig gelungen und über ihre Ursache bestehen verschiedene Ansichten. Während Rößler¹⁾ das Kontinuum als Strahlung von Stoßmolekülen auffaßt, wurde es von Unsöld²⁾, Elenbaas³⁾ sowie Rompe, Schulz und Thouret^{4) 5)} auf Rekombinations- bzw. Bremsstrahlung zurückgeführt. Für Stoßmolekülstrahlung sprachen vor allem Bestimmungen der Anregungsspannung aus dem Intensitätsabfall senkrecht zur Bogenachse sowie Welligkeitsmessungen¹⁾. Andererseits führten energetische Abschätzungen für die Stoßmolekülkontinua zu viel kleineren Werten als experimentell ermittelt wurden, während Berechnungen der Intensität des Rekombination- bzw. Bremskontinuums nach Unsöld²⁾ größenordnungsmäßige Übereinstimmung ergaben, wenn eine Herabsetzung der „effektiven“ Ionisierungsspannung um etwa 1 Volt angenommen wurde. Diese Annahme erschien zunächst sehr plausibel, da die nahe unterhalb der Ionisierungsgrenze sehr dicht gelagerten Terme infolge der großen Linienverbreiterungen im Hochdruckplasma ineinanderfließen und zu einer kontinuierlichen Mannigfaltigkeit von Zuständen verschmieren. Letztere Überlegungen lassen auch ohne weiteres die experimentell gefundene einheitliche An-

¹⁾ F. Rößler, Z. Physik **110**, 352 (1938); **112**, 667 (1939); **122**, 285 (1944).

²⁾ A. Unsöld, Ann. Physik (5) **33**, 607 (1938).

³⁾ W. Elenbaas, Physica **6**, 299 (1939).

⁴⁾ R. Rompe, P. Schulz u. W. Thouret, Z. Physik **112**, 369 (1939).

⁵⁾ P. Schulz, Z. Physik **119**, 167 (1942).

regungsspannung für das gesamte Kontinuum unabhängig von der Frequenz verstehen, wohingegen bei Stoßmolekülstrahlung eine Überanderlagerung von Emissionen verschiedener Anregungsspannungen entsprechend der vielen Niveaus der durch Atomstoß gestörten Spektrallinien erwartet werden mußte. Schließlich deuteten Messungen der Stromdichteabhängigkeit der Kontinuumsintensität ebenfalls auf Rekombinations- und Bremsstrahlung⁶⁾.

Für die Strahlung von Stoßmolekülen gilt unter Vernachlässigung der gegenüber $e^{-\frac{eV}{kT}}$ wenig temperaturabhängigen Glieder die Beziehung:

$$S_{st} \sim p^2 e^{-\frac{eV_a}{kT}} \quad (1)$$

(p Druck, V_a Anregungsspannung des durch Atomstoß gestörten Niveaus). S_{st} bedeutet hierbei die Intensität des Stoßkontinuums für einen bestimmt herausgegriffenen Term a . Diese ist proportional der Anzahl der angeregten Atome ($\sim p \cdot e^{-\frac{eV_a}{kT}}$) und der Anzahl der Stoßpartner, die zum weitaus überwiegendem Teil aus neutralen Atomen bestehen, also $\sim p$ anzusetzen sind. Das gesamte Stoßkontinuum ergibt sich dann durch Summierung über alle Niveaus. Näherungsweise kann an Stelle der vielen möglichen Anregungsniveaus ein einziges mit einer mittleren Anregungsspannung V_{st} angesetzt werden. Man erhält dann:

$$S_{st} \sim p^2 e^{-\frac{eV_{st}}{kT}} \quad (1a)$$

Für Rekombination- und Bremsstrahlung ergibt sich:

$$S_k \sim p e^{-\frac{eV_i}{kT}} \quad (2)$$

Darin bedeuten V_i die effektive Ionisierungsspannung. Wird angenommen, daß ein echtes Rekombinations- und Bremskontinuum vorliegt, so muß diese in Gl. (2) auftretende, gegenüber der Ionisierungsspannung isolierter Atome herabgesetzt, „effektive“ Ionisierungsspannung auch für die Anzahl n_e der freien Elektronen pro cm^3 maßgeblich sein und es gilt, da nach der Saha-Gleichung $n_e \sim N^{1/2} e^{-\frac{eV_i}{2kT}}$ ist (N = Anzahl der Atome im cm^3):

$$S_k \sim n_e^2 \quad (2a)$$

In die Strahlung von Stoßmolekülen geht die Atomdichte quadratisch ein, in die Rekombinations- bzw. Bremsstrahlung dagegen nur linear. Aus der Druckabhängigkeit läßt sich also eine Entscheidung herbeiführen über die Ursache der kontinuierlichen Strahlung. Dabei ist aber zu beachten, daß mit einer Druckänderung (etwa bei konstant gehaltener Leistung) gleichzeitig eine Änderung der Temperatur eintritt. Letztere kann aus der Elektronenstoßbreite der 3D-Terme bestimmt werden⁶⁾, so daß eine Überprüfung an Hand der Gl. (1) und (2) möglich ist. Da aus den Elektronenstoßbreiten primär die Elektronendichten erhalten werden, ist nach Gl. (2a) eine Berechnung der Druckabhängigkeit der Rekombinations- und Bremsstrahlung und Vergleich mit den gemessenen Werten ohne weitere Annahmen

⁶⁾ P. Schulz, Z. Physik **114**, 435 (1939); R. Rompe u. P. Schulz, Z. Physik **118**, 269 (1941); P. Schulz u. W. Weizel, Z. Physik **122**, 697 (1944).

möglich. Insbesondere geht die bei der Temperaturbestimmung aus der Elektronendichte mittels der Saha-Gleichung nötige „effektive“ Ionisierungsspannung nicht ein, und die Kenntnis ihres genauen Wertes ist nicht erforderlich. Sowohl bei der Messung der kontinuierlichen Strahlung als auch der Elektronenstoßbreiten wird die Bogenachse auf dem Spalt des Spektralapparates abgebildet, so daß bei beiden Messungen dieselben Bogenteile herangezogen werden und man unabhängig ist von speziellen Modellvorstellungen des Bogens.

Messungen der Druckabhängigkeit der kontinuierlichen Strahlung sowie der Elektronenstoßbreiten wurden vor längerer Zeit begonnen. Leider mußten diese Untersuchungen in einem frühen Stadium unterbrochen werden, so daß auswert-

bare Meßergebnisse nur über die Druckabhängigkeit des Kontinuums vorliegen (Diplomarbeit G. Busz 1943). Eine Fortsetzung der geplanten Untersuchungen wird in absehbarer Zeit wohl nicht möglich sein. Doch gestatten die vorliegenden Ergebnisse schon gewisse Rückschlüsse auf die Ursache der kontinuierlichen Strahlung. Da durch eine kürzlich zugänglich gewordene Veröffentlichung von Elenbaas⁷⁾ sowie durch eine in dieser Zeitschrift erscheinende Arbeit von Borchert das Problem neu aufgerollt worden ist und sich diese Untersuchungen mit den unseren gut ergänzen, sollen unsere Ergebnisse im folgenden mitgeteilt werden.

Zur Messung wurde eine kugelförmige Hg-Hochdruckentladungsröhre verwendet. Der Kolbendurchmesser betrug 35 mm. Als Elektroden wurden massive Wolframelektroden in einem Abstand von 4,5 mm benutzt. Die Lampe enthielt 5 mm Argon als Grundgas zur Zünderleichterung. Unsere Messungen bei Drucken über 15 Atm. wurden hierdurch nicht störend

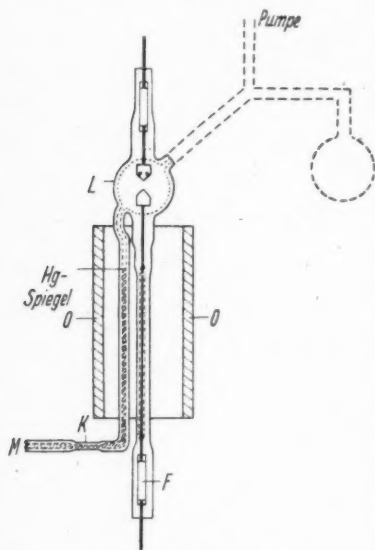


Abb. 1. Entladungsröhre

beeinflußt. Die Apparatur ist in Abb. 1 wiedergegeben. Von der Lampe *L* aus führte ein mit Quecksilber gefülltes Rohr durch einen Ofen *O* zu einem Stahlfeder-manometer *M*. Der Quecksilberspiegel befand sich in der oberen Hälfte des Ofens. Durch Heizung des Ofens konnte der Druck beliebig variiert und unmittelbar am Manometer abgelesen werden. Ein Teil des Rohres war als Kapillare *K* ausgeführt, um die Wärmeableitungsverluste so weit wie möglich herabzusetzen. Die Stromzuführung zur unteren Elektrode der Lampe wurde so gewählt, daß der Fuß *F* ein Stück aus dem Ofen herausragte und die Mo-Banddurchführung sich außerhalb des Ofens befand. Dadurch wurde eine Oxydation des Bandes vermieden. Das Quecksilber wurde nach Ausheizen der Lampe unter Vakuum und Formieren der Elektroden aus einem Vorratsgefäß (punktirt gezeichnet) in die Apparatur überdestilliert und der Pumpstengel un-

⁷⁾ W. Elenbaas, Philips Res. Rep. 2, 442 (1947); R. Borchert, Ann. Physik (6) im Druck.

mittelbar am Kolben abgezogen. Die Messungen erfolgten mit einem Quarz-Doppelmonochrometer (von Bernh. Halle, Berlin-Steglitz), auf dessen Spalt der Bogen mit einem Quarz-Flußspatachromaten etwas verkleinert abgebildet wurde. Die Intensität der Strahlung wurde mit Hilfe eines Thermoelementes und eines Mollschen Spiegelgalvanometers gemessen. Die Empfindlichkeit der Meßanordnung in Abhängigkeit von der Frequenz wurde mit einer geeichten Wolframbandlampe ermittelt.

Die kontinuierliche Strahlung wurde bei 4600 Å, 5100 Å und 7000–9000 Å und 12000 Å gemessen, wo keine Störungen durch benachbarte Linien auftraten. Die Messungen erfolgten bei 6 Amp. und 10 Amp. für Drucke von 16 Atm. bis 36 Atm. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 und 2 enthalten.

Tabelle 1. Intensität der kontinuierlichen Strahlung im Quecksilberhochdruckbogen bei einer Stromstärke von 6 Amp. für verschiedene Drucke

Druck Atm.	Intensität in W cm^{-2}			
	4600 Å	5100 Å	7000–9000 Å	12000 Å
16	0,035	0,07	0,11	0,13
26	0,13	0,15	0,22	0,215
36	0,20	0,25	0,36	0,335

Tabelle 2. Intensität der kontinuierlichen Strahlung im Quecksilberhochdruckbogen bei einer Stromstärke von 10 Amp. für verschiedene Drucke

Druck Atm.	Intensität in $\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$			
	4600 Å	5100 Å	7000–9000 Å	12000 Å
16	(0,16)	0,2	0,32	0,42
21	0,30	0,32	0,42	0,62
26	0,37	0,37	0,57	0,70
31	0,48	0,50	0,70	0,90
36	0,72	0,70	0,82	1,00

Zur Auswertung der experimentellen Ergebnisse sei ausgegangen von den Beziehungen (1) und (2) für die kontinuierliche Strahlung. Um hieraus die Temperatur zu eliminieren, wird die Gesamtstrahlung $S_{\text{ges.}}$ ausgedrückt durch:

$$S_{\text{ges.}} = \text{const. } p e^{-\frac{eV_m}{kT}}, \quad (3)$$

wo an Stelle der vielen Anregungsniveaus der verschiedenen Linien und des Kontinuums ein mittleres Niveau V_m eingeführt worden ist, das Elenbaas⁶⁾ aus Gradientenmessungen zu 7,8–8 V bestimmt hat. Dabei wird davon abgesehen, daß mit steigender Temperatur sich der Schwerpunkt der Strahlung etwas gegen höhere Niveaus verschiebt. Außerdem steckt hierin die Voraussetzung, daß die Gesamtstrahlung im wesentlichen allein durch linienhafte und Rekombinations- bzw. Bremsstrahlung geliefert wird, die eine Abhängigkeit gemäß Gl. (3) haben. Da die linienhafte Strahlung unter den vorliegenden Bedingungen mindestens 50% der Gesamtstrahlung verursacht und auch das Kontinuum zu einem merklichen

⁶⁾ W. Elenbaas, *Physica* **4**, 413 (1937).

Teil durch Rekombinationsstrahlung bedingt ist, wie weiter unten noch gezeigt wird, ist dieser Ansatz mit gewisser Näherung zulässig. Außerdem gilt:

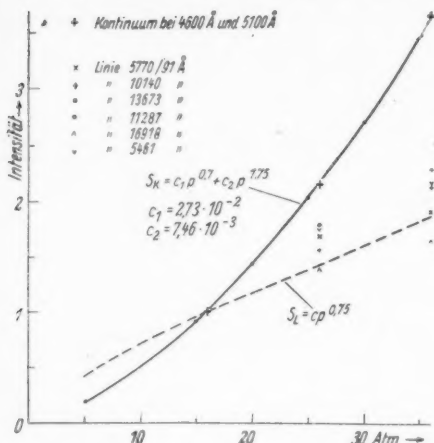


Abb. 2. Intensität der kontinuierlichen Strahlung bei 4600 Å und 5100 Å und der Linienstrahlung in Abhängigkeit vom Druck (Stromstärke 6 Amp.)

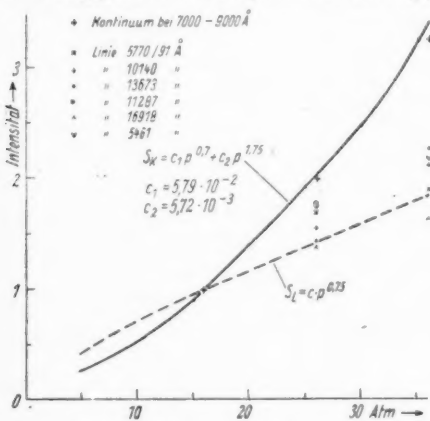


Abb. 3. Intensität der kontinuierlichen Strahlung bei 7000–9000 Å und der Linienstrahlung in Abhängigkeit vom Druck (Stromstärke 6 Amp.)

Vergleicht man hiermit die experimentellen Ergebnisse, die in Tabelle 1 und 2 enthalten sind, so zeigt sich, daß diese weder durch Gl. (6) noch durch Gl. (7) wiedergegeben werden, sondern daß die gemessene Druckabhängigkeit dazwischen

$$S_{\text{ges.}} = c(L - A),$$

wo L die Leistung pro cm Bogenlänge, A eine Konstante, die ungefähr gleich 10 zu setzen ist und $c = 0,7$ gleichfalls eine Konstante bedeuten⁹⁾. Da $L > 500$ W/cm bei den Versuchen ist, ergibt sich in weitgehender Näherung $S_{\text{ges.}} = cL$.

Hiermit ist nach Gl. (3):

$$T = \frac{e V_m}{k (\ln \text{const } p - \ln c L)}. \quad (4a)$$

Weiterhin ist $L = JG$ (J Stromstärke, G Feldstärke) und bei konstant gehaltener Stromstärke $G \sim p^{1/4}$. Daraus folgt:

$$T = \frac{e V_m}{k (\ln \text{const } p - \ln c p^{1/4})}. \quad (4b)$$

Dieser Wert in Gl. (2) eingesetzt, ergibt für die Druckabhängigkeit der Rekombinations- bzw. Bremsstrahlung:

$$S_K \sim p^{\frac{4V_m - V_i}{4V_m}}. \quad (5)$$

Mit $V_m = 8$ Volt als mittlerer Anregungsspannung und $V_i = 10$ Volt als effektive Ionisierungsspannung erhält man hieraus:

$$S_K \sim p^{0.7}. \quad (6)$$

Aus Gl. (1) zusammen mit Gl. (4b) folgt für die Druckabhängigkeit des Stoßmolekülkontinuums:

$$S_K \sim p^{\frac{8V_m - V_{st}}{V_m}}.$$

Näherungsweise ist $V_{st} = V_m = 8$ Volt und somit:

$$S_K \sim p^{1.75}. \quad (7b)$$

⁹⁾ W. Elenbaas, Physica 2, 758 (1935).

liegt. Die gemessenen Werte sind in Abb. 2 bis 7 in Abhängigkeit vom Druck aufgetragen. Die Werte sind so normiert, daß sie für den niedrigsten Druck von 16 Atm. gleich 1 sind. Der gemessene Kurvenverlauf wird wiedergegeben durch:

$$S_k = c_1 p^{0,7} + c_2 p^{1,75},$$

wobei c_1 und c_2 ihrerseits Funktionen des Druckes, der Temperatur und der Frequenz sein können. Es zeigt sich jedoch, daß im Rahmen der Meßgenauigkeit eine Übereinstimmung mit den Ergebnissen erhalten wird, wenn sie im betrachteten Druckbereich als konstant angesehen werden. Aus den gemessenen Werten ergibt sich:

$$\begin{aligned} c_1 &= 2,73 \cdot 10^{-2} \\ c_1 &= 5,79 \cdot 10^{-2} \\ c_1 &= 9,33 \cdot 10^{-2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} c_2 &= 7,46 \cdot 10^{-8} \\ c_2 &= 5,72 \cdot 10^{-8} \\ c_2 &= 3,13 \cdot 10^{-8} \end{aligned}$$

für 4600—5100 Å	bei 6 Amp.
für 7000—9000 Å	bei 6 Amp.
für 12000 Å	bei 6 Amp.

und:

$$\begin{aligned} c_1 &= 5,27 \cdot 10^{-2} \\ c_1 &= 9,28 \cdot 10^{-2} \\ c_1 &= 10,9 \cdot 10^{-2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} c_2 &= 5,67 \cdot 10^{-8} \\ c_2 &= 3,17 \cdot 10^{-8} \\ c_2 &= 2,32 \cdot 10^{-8} \end{aligned}$$

für 4600—5100 Å	bei 10 Amp.
für 7000—9000 Å	bei 10 Amp.
für 12000 Å	bei 10 Amp.

Die ausgezogenen Kurven in Abb. 2 bis 7 entsprechen dieser Beziehung. Zum Vergleich sind auch Meßergebnisse für die Linienintensitäten eingezeichnet und

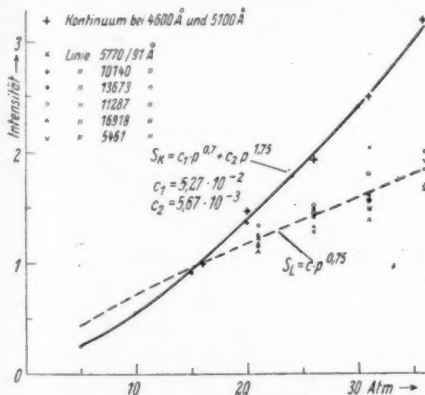


Abb. 5. Intensität der kontinuierlichen Strahlung bei 4600 Å und 5100 Å und der Linienstrahlung in Abhängigkeit vom Druck (Stromstärke 10 Amp.)

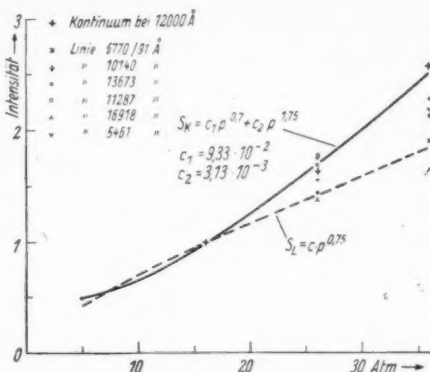


Abb. 4. Intensität der kontinuierlichen Strahlung bei 12000 Å und der Linienstrahlung in Abhängigkeit vom Druck (Stromstärke 6 Amp.)

zwar für eine Reihe von Linien mit verschiedenen Anregungsspannungen. Mit einiger Streuung liegen diese Werte nahe der Kurve $S_L \sim p^{0,75}$, die gestrichelt eingezeichnet ist. Letztere Beziehung folgt aus ähnlichen Überlegungen wie oben, wenn

$$S_L \sim p e^{-\frac{e V_a}{k T}}$$

(V_a Anregungsspannung der Linie) gesetzt und T mit Gl. (4b) eliminiert wird. Es ergibt sich:

$$S_L \sim p^{\frac{4 V_m - V_a}{4 V_m}} \quad (9)$$

und mit $V_m = 8$ Volt und V_a zwischen 7,8 und 9,5 Volt

$$S_L \sim p^{0,71} \text{ bis } p^{0,76}. \quad (9a)$$

Die Unterschiede, die durch die verschiedenen Anregungsspannungen der herangezogenen Linien hervorgerufen wurden, liegen innerhalb der (nicht geringen)

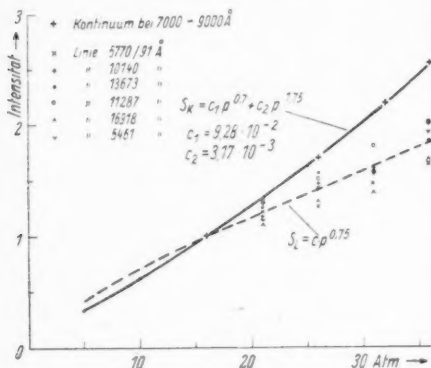


Abb. 6. Intensität der kontinuierlichen Strahlung bei 7000—9000 Å und der Linienstrahlung in Abhängigkeit vom Druck (Stromstärke 10 Amp.)

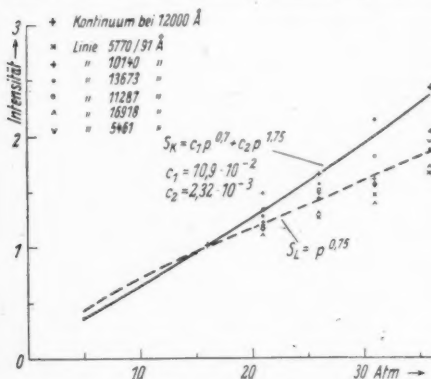


Abb. 7. Intensität der kontinuierlichen Strahlung bei 7000—12000 Å und der Linienstrahlung in Abhängigkeit vom Druck (Stromstärke 10 Amp.)

Rekombinationsstrahlung wesentlich überwiegt und bei dem höchsten verwandten Druck von 36 Atm. umgekehrt die Stoßmolekülstrahlung die Rekombinationsstrahlung nicht unwesentlich übertrifft. Abb. 8 und 9 geben Wellenlängenabhängigkeit bzw. Druckabhängigkeit der relativen Anteile der Kontinua wieder.

Im hier untersuchten Druck- und Leistungsbereich spielen also sowohl Rekombinations- als auch Stoßmolekülstrahlung eine wesentliche Rolle. Das gleiche gilt

Streuung der experimentellen Werte. Aus der relativ guten Übereinstimmung der gemessenen Linienintensitäten mit der theoretisch abgeleiteten Beziehung (9) darf geschlossen werden, daß obige Abschätzungen mit einiger Näherung zulässig sind.

Damit ergibt sich aus den Messungen das wichtige Ergebnis, daß unter den vorliegenden experimentellen Bedingungen sowohl die Rekombinations- als auch die Stoßmolekülstrahlung einen wesentlichen Anteil zum Kontinuum liefern, und zwar steigt der Anteil der Stoßmolekülstrahlung naturgemäß mit dem Druck und fällt andererseits mit steigender Stromdichte. Außerdem zeigt ein Vergleich der beiden Konstanten c_1 und c_2 der Beziehung (8) für verschiedene Wellenlängen, daß im langwelligen Teil des Spektrums offensichtlich der Anteil der Rekombinationsstrahlung etwas größer ist als im Bereich von 4600 Å und 5100 Å.

Über die relativen Anteile der beiden Strahlungsarten, die aus den experimentellen Ergebnissen und Gl. (8) folgen, geben Tabelle 3 und 4 Aufschluß. Man sieht, daß z. B. für 10 Amp. bei mittleren Drucken beide Strahlungsanteile etwa gleich groß sind, bei kleinen Drucken die

auch für die Messungen von Elenbaas und Borchert⁷⁾. Die aus diesen Versuchen folgende Anregungsspannung des Kontinuums ist in unserem Sinne einfach so zu deuten, daß bei niedriger Belastung noch ein wesentlicher Anteil des Stoßmolekülkontinuums mit einer mittleren Anregungsspannung von 8,6 Volt vorliegt, wie sie von Rößler¹⁾ gemessen wurde, während mit zunehmender Belastung schließlich das Rekombinations-

Tabelle 3. Relative Anteile der Rekombinationsstrahlung S_1 und Stoßmolekülstrahlung S_2 bei 6 Amp. für verschiedene Drücke

p Atm.	4600—5100 Å		7000—9000 Å		12000 Å	
	S_1 %	S_2 %	S_1 %	S_2 %	S_1 %	S_2 %
5	42,2	57,8	68,5	31,5	89,7	10,3
10	25	75	50,3	49,6	75	25
15	19,8	80,2	42,7	57,3	66,5	33,5
20	15,4	84,6	33,8	66,2	60	40
25	12,2	87,8	28,7	71,3	54,5	45,5
30	10,9	89,1	25,2	74,8	48,2	51,8
35	9,5	90,5	22,3	77,7	46,2	53,8

Tabelle 4. Relative Anteile der Rekombinationsstrahlung S_1 und Stoßmolekülstrahlung S_2 bei 10 Amp. für verschiedene Drücke

p Atm.	4600—5100 Å		7000—9000 Å		12000 Å	
	S_1 %	S_2 %	S_1 %	S_2 %	S_1 %	S_2 %
5	65	35	85,5	14,5	92,5	7,5
10	48	52	74,5	25,5	82,5	17,5
15	38,2	61,8	65,2	34,8	74,5	25,5
20	32,5	67,5	60	40	70,8	29,2
25	28	72	53,8	46,2	65,2	34,8
30	23,7	76,3	49,8	50,2	60,8	39,2
35	21,2	78,8	45,5	54,5	57,2	42,8

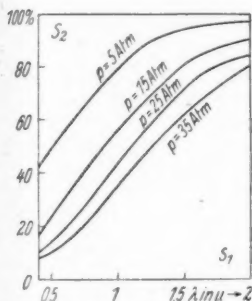


Abb. 8. Relative Anteile von Rekombinationsstrahlung und Stoßmolekülstrahlung für verschiedene Drücke in Abhängigkeit von der Wellenlänge (Stromstärke 6 Amp.)

binations- bzw. Bremskontinuum mit seiner Anregungsspannung gleich der effektiven Ionisierungsspannung V_i überwiegt. Über die absolute Höhe der effektiven Ionisierungsspannung sagen allerdings die vorstehenden Messungen nichts aus. Sie beträgt mindestens 9,7 Volt¹⁰⁾ und weniger als 10,3 Volt.

Die Intensität des Rekombinations- bzw. Bremskontinuums liegt gemäß den Abschätzungen von Unsöld²⁾ in der richtigen Größenordnung. Die Intensität des Stoßmolekülkontinuums dagegen, das bei der Ausstrahlung während der kurzzeitigen, sehr nahen Passagen jeweils eines angeregten Atoms mit einem störenden nicht angeregten Atom entsteht, ist zunächst sehr viel geringer vermutet worden. Ihr Verhältnis zur Linienintensität läßt sich aus Untersuchungen über

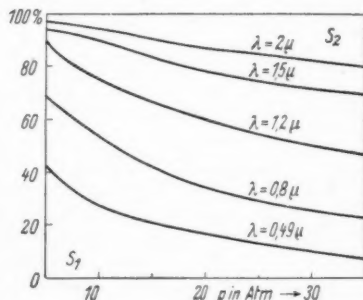


Abb. 9. Relative Anteile von Rekombinationsstrahlung und Stoßmolekülstrahlung für verschiedene Wellenlängen in Abhängigkeit vom Druck (Stromstärke 6 Amp.)

¹⁰⁾ P. Schulz u. W. Weizel, Z. Physik 122, 697 (1944); P. Schulz, Ann. Physik (6) 3, 280 (1948).

Linienbreiten abschätzen¹¹⁾. Diese Abschätzungen führen zu viel zu geringen Intensitäten für das Stoßmolekülkontinuum.

Diese Überlegungen gelten aber nur, solange die Strahlung reabsorptionsfrei ist. Wenn die Linienintensität durch wiederholte Reabsorptionsakte nur zu einem geringen Teil nach außen gelangen kann, so verschiebt sich das Intensitätsverhältnis beträchtlich zugunsten der Stoßmolekülstrahlung, die naturgemäß praktisch überhaupt nicht reabsorbiert wird. Wenn man bedenkt, daß die an sich überwiegend starke Resonanzstrahlung wegen der Reabsorption überhaupt nicht aus dem Bogenkanal herausgelangt und von den Linien, die auf den relativ niedrigen $2p$ -Niveaus enden wie 5461 Å, 4358 Å, 4047 Å und 3126/32 Å sowie 3650/54/62 Å, nur ein geringer Bruchteil nach außen gelangt, so ist ohne weiteres klar, daß sich das Verhältnis von Stoßmolekülstrahlung zu Linienstrahlung u. U. um Größenordnungen verschieben kann. Nach dieser Deutung kommt dem Stoßmolekülkontinuum allerdings nicht eine einheitliche Anregungsspannung zu, sondern die gemessene Anregungsspannung von 8,5 Volt ergibt sich als Überlagerung sehr vieler Niveaus entsprechend den vielen Linientermen, durch deren Störung die Strahlung entsteht.

¹¹⁾ Vgl. hierzu etwa R. Rompe u. P. Schulz, Z. Physik **108**, 654 (1938) sowie P. Schulz, Techn. wissenschaftl. Abh. Osram **5**, 88 (1943).

Bonn, Physikalisches Institut der Universität und Berlin, 1. Physikalisches Institut der Humboldt-Universität.

(Bei der Redaktion eingegangen am 23. Juli 1949.)

Thermische Verschiebung der langwelligen Grenze der Grundgitterabsorption von Cadmiumsulfid

Von Rolf Seiwert

(Mit 5 Abbildungen)

Max v. Laue zum 70. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht

Zunächst wird in dieser Arbeit die Messung des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten α der künstlich hergestellten CdS-Kristalle beschrieben, der für die Erklärung der Temperaturverschiebung der Grenzwellenlänge der Grundgitterabsorption benötigt wird; der Mittelwert von α beträgt $5,7 \cdot 10^{-6}$ Grad $^{-1}$ bei Zimmertemperatur. Dann wird die Messung von Durchlässigkeitskurven verschiedener Kristalle bei Temperaturen zwischen 290 und 980° K mit einem Spektrographen und einem Monochromator in Verbindung mit einem Photokathoden-Sekundärelektronenvervielfacher behandelt. Die Einflüsse der Änderung der Gitterkonstanten und der Stoßverbreiterung der Terme auf die Verschiebung der langwelligen Grenze der Grundgitterabsorption, die bei Zimmertemperatur 1,4 Å/Grad beträgt, und die Form der Kurve, die die Abhängigkeit der Absorptionskonstanten K von der Frequenz ν darstellt, werden im letzten Teil der Arbeit diskutiert.

1. Einleitung

Bei Cadmiumsulfid beginnt der für Isolatoren charakteristische steile Anstieg der Absorptionskonstanten, der dem Einsetzen der Grundgitterabsorption entspricht, bei Zimmertemperatur bei 5130 Å. Wie F. Möglich und R. Rompe¹⁾ an Hand des linearen Modells von R. de L. Kronig und W. G. Penney²⁾ gezeigt haben, hat die Änderung der Gitterkonstanten einen Einfluß auf die Verschiebung der langwelligen Grenze der Grundgitterabsorption von Isolatoren. Eine Herabsetzung der Gitterkonstanten hat eine Vergrößerung der energetischen Breite der verbotenen Zone zwischen Valenz- und Leitfähigkeitsband und damit eine Verschiebung der Grenzwellenlänge zur Folge. Die Gitterkonstante kann durch Druck verkleinert werden; die dadurch bewirkte Blauverschiebung der Durchlässigkeitskurve von CdS um 0,02 Å/atm wurde von G. Höhler³⁾ beobachtet. Wenn durch die thermische Ausdehnung des Kristalls bei Erwärmung die Gitterkonstante größer wird, so muß nach dem eben Dargelegten die Grenze der Grund-

¹⁾ F. Möglich u. R. Rompe, Z. Physik **119**, 472 (1942).

²⁾ R. de L. Kronig u. W. G. Penney, Proc. Roy. Soc. London A **130**, 499 (1931).

³⁾ G. Höhler, Ann. Physik **4**, 371 (1949).

gitterabsorption nach größeren Wellenlängen verschoben werden. Bei der Wärmeverschiebung muß auch die temperaturabhängige Stoßbreite der Terme am Rande eines Bandes berücksichtigt werden, auf die F. Möglich, N. Riehl und R. Rompe⁴⁾ aufmerksam gemacht haben und die A. Radkowsky⁵⁾ für polare und nichtpolare Kristalle berechnet hat. An CdS hat F. A. Kröger⁶⁾ die Verschiebung der Absorptionskurve im Temperaturintervall von 93 bis 298° K gemessen und als Mittelwert 1 Å/Grad gefunden.

In dieser Arbeit wird die thermische Verschiebung und Formveränderung der Durchlässigkeitskurve zwischen 5000 und 6500 Å bei höheren Temperaturen untersucht und diskutiert.

2. Messungen

Da die thermische Ausdehnung von CdS nicht bekannt war, aber zur Bestimmung des Einflusses der Änderung der Gitterkonstanten auf die Verschiebung des steil ansteigenden Teiles der Durchlässigkeitskurve als Funktion der Temperatur erforderlich ist, wurde sie zunächst im Temperaturintervall von 290 bis 980° K gemessen (Abschnitt 21). Alsdann wurden die Durchlässigkeitsspektren von mehreren CdS-Kristallen bei verschiedenen Temperaturen mittels eines Spektrographen (Abschnitt 22) und mittels eines Monochromators in Verbindung mit einem Photokathoden-Sekundärelektronenvervielfacher (Abschnitt 23) aufgenommen. Die bei den Messungen verwandten CdS-Kristalle waren von Fräulein Dr. R. Warminsky und Herrn Dr. J. Faßbender hergestellt worden; ihre Dicke lag zwischen 0,005 und 0,15 mm.

21) Messung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten

Der Kristall, der sich in einem elektrisch geheizten Ofen befand, wurde mit blauem Licht beleuchtet. Die Temperaturmessung erfolgte mit einem Platin/Platin-Rhodium-Thermoelement in Lindeck-Rothe-Schaltung⁷⁾. Mittels eines Kameralinsensystems von Zeiß-Ikon wurde das Kristallplättchen in zehnfacher Vergrößerung auf eine photographische Platte abgebildet. Die Grobschärfeneinstellung wurde mit Hilfe einer Mattscheibe durch Verschieben des Ofens, die Feineinstellung unter Verwendung eines Mikroskops durch Veränderung der Brennweite des Linsensystems durchgeführt. Die Auswertung der Aufnahmen wurde in der Art vorgenommen, daß der Abstand geeigneter markanter Punkte der Kristallumrisse mit dem Komparator gemessen wurde.

Aus der Linsengleichung ergibt sich, daß eine kleine Änderung Δg des Abstandes g des Kristalls von dem Kameraobjektiv die Vergrößerung V um einen nicht zu vernachlässigenden Betrag ΔV ändert. Deshalb wurde ein Quarzrohr mit einem bekanntlich sehr geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten in das keramische Rohr des Ofens eingesetzt. In der Mitte des Quarzrohres war senkrecht zu ihm ein Quarzscheibchen eingeschmolzen; damit der Kristall daraufgelegt werden konnte, mußte das Rohr senkrecht stehen. Da, wie oben erwähnt wurde, die Grobschärfeneinstellung durch Verschieben des Ofens erfolgte, ergab sich durch Senkrechtstellen der gesamten Apparatur die einfachste Versuchsanordnung.

⁴⁾ F. Möglich, N. Riehl u. R. Rompe, Z. techn. Physik **21**, 128 (1940).

⁵⁾ A. Radkowsky, Physic. Rev. **73**, 749 (1948).

⁶⁾ F. A. Kröger, Physica **7**, 1 (1940).

⁷⁾ St. Lindeck u. R. Rothe, Z. Instrumentenkd. **20**, 293 (1900).

Mittels einer außen am Ofen befindlichen Messingfeder wurde das Quarzrohr gegen einen außerhalb des Ofens wärmeisoliert befestigten dicken Kupferblechstreifen gedrückt, der für den Strahlengang durchbohrt war. Das Kupferblech besaß als Widerlage für das Quarzrohr einen festen Abstand von der Kameralinse, und Δg war durch die thermische Ausdehnung des Quarzrohres bestimmt. Jede Meßreihe mit einem Kristall wurde einmal mit wachsender und einmal mit abnehmender Temperatur durchgeführt; alsdann wurde sie nach Drehung des Ofens um 180° wiederholt. In beiden Fällen mußte die Ausdehnung des Quarzrohres eine entgegengesetzte Änderung der Vergrößerung V bewirken; durch Mittelung der beiden Ausdehnungskurven des Kristalls konnte der Fehler, der durch die Änderung der Lage des Kristalls infolge der Ausdehnung des Quarzrohres entstand, eliminiert werden.

In Abb. 1 sind die Mittelwerte der thermischen Ausdehnung a ($\pm 10\%$) der einzelnen Meßreihen und der thermische Ausdehnungskoeffizient α ($\pm 15\%$) als Funktion der Temperatur T ($\pm 5^\circ$) dargestellt. Obgleich es andere Verfahren gibt, die die Bestimmung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten mit größerer Genauigkeit erlauben, wurde die beschriebene Methode gewählt, weil dabei die meisten Geräte verwandt werden konnten, die zu den nachfolgenden Durchlässigkeitsmessungen benutzt wurden.

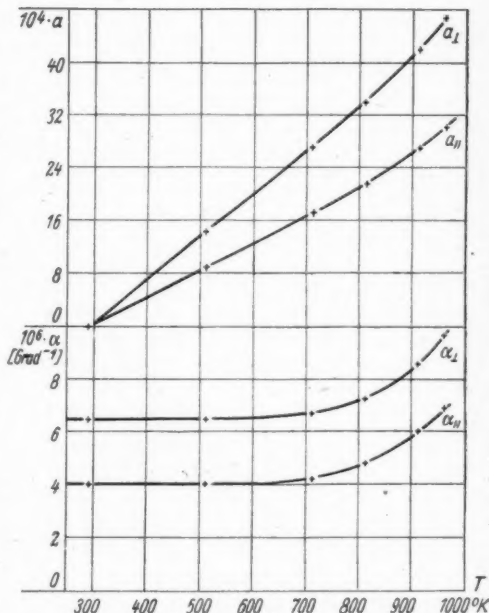


Abb. 1. Thermische Ausdehnung a und thermischer Ausdehnungskoeffizient α parallel (\parallel) und senkrecht (\perp) zur Hauptachse

22) Messungen mit dem Spektrographen

Die Lichtquelle, eine Kinoprojektionslampe (250 W), wurde auf den Kristall abgebildet, der sich in einem Kristallhalter aus Stahl mit einer Blende aus dünnem Wolframblech zwischen zwei Quarzscheiben in der Mitte des keramischen Rohres des elektrisch geheizten Ofens befand. Die Dispersion des Spektrographen mit zwei Prismen (SF 1 Basislänge 8 cm und F 2 Basislänge 7 cm), der in der Werkstatt des Instituts zusammengebaut worden war, betrug bei 5100 \AA 29 \AA/mm und bei 6100 \AA 57 \AA/mm . Sein Auflösungsvermögen $\frac{\lambda}{\Delta\lambda}$ war ungefähr 7000. Für das Vergleichsspektrum wurde eine Cd-Spektrallampe benutzt.

Von 4 CdS-Kristallen verschiedener Dicke wurden Durchlässigkeitsspektren auf Agfa-Isopan-Platten bei je 8 bis 16 Temperaturen von 290 bis 980°K auf-

genommen. • Mittels des Densometers von Schmidt und Haensch wurden die Aufnahmen photometriert und in der Art ausgewertet, daß die Fußpunkte λ_F der Durchlässigkeitskurven bestimmt wurden, d. h. diejenigen Wellenlängen, bei denen die Schwärzung innerhalb der Meßgenauigkeit gleich Null war, also der vom Kristall durchgelassene Lichtstrom nicht mehr meßbar war. Die Verschiebung des Fußpunktes $\lambda_F (\pm 6 \text{ \AA})$ der Durchlässigkeitskurve als Funktion der Temperatur $T (\pm 5^\circ)$ für die 4 CdS-Kristalle ist in Abb. 2 dargestellt. Damit die Änderung

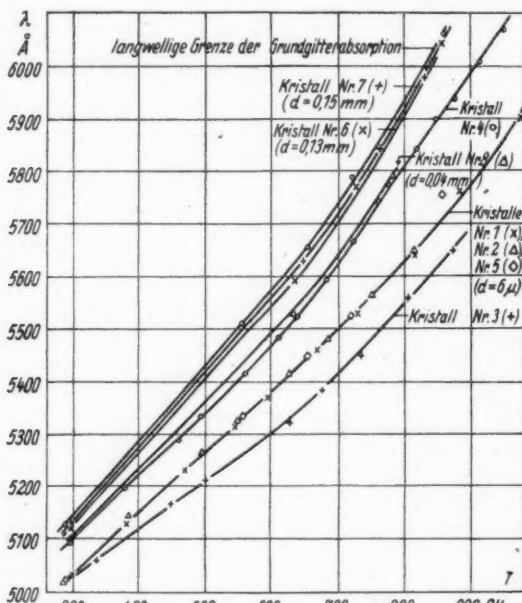


Abb. 2. Lage der Fußpunkte der Durchlässigkeitskurven mehrerer Kristalle und der langwelligen Grenze der Grundgitterabsorption als Funktion der Temperatur.

der Neigung der Durchlässigkeitskurve mit wachsender Temperatur festgestellt werden konnte, wurden Aufnahmen des Emissionsspektrums der Kinoprojektionslampe bei verschiedenen Abständen vom Spektrographen und somit verschiedenen Beleuchtungsstärken des Spaltes gemacht. Einige Schwärzungskurven der Durchlässigkeitspektren der CdS-Kristalle bei verschiedenen Temperaturen wurden dann auf gleiche Empfindlichkeit der Photoplatte und gleiche spektrale Emission der Projektionsglühlampe reduziert. Es zeigte sich deutlich, daß die Durchlässigkeitskurven mit wachsender Temperatur flacher werden.

23) Messungen mit dem Photokathoden-Sekundärelektronenvervielfacher

An Stelle des Spektrographen wurde ein einfacher Monochromator und ein Photokathoden-Sekundärelektronenvervielfacher (Netzvervielfacher nach Weiß)

verwandt, dessen Schaltung aus Abb. 3 ersichtlich ist. Die Empfindlichkeit der Photokathode hatte bei etwa 8800 Å ihren maximalen Wert, bei 5250 Å einen um den Faktor 3 kleineren. Die Emission der Glühlampe betrug bei 5000 Å etwa ein Viertel derjenigen bei 7500 Å. Daraus ergab sich eine geringere Meßgenauigkeit bei den kürzeren Wellenlängen des untersuchten Bereiches.

Messungen mit dem Elektronenvervielfacher erfolgten an 4 Kristallen verschiedener Dicke. Die Fußpunkte λ_F (± 12 Å) ihrer Durchlässigkeitskurven bei verschiedenen Temperaturen wurden in Abb. 2 eingetragen. Abb. 4 enthält die Durchlässigkeitskurven von 2 Kristallen im Wellenlängenbereich von 5000 bis 6500 Å ($\Delta D/D \approx 4\%$).

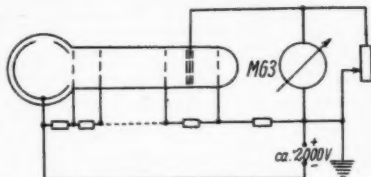


Abb. 3. Schaltung des Elektronenvervielfachers

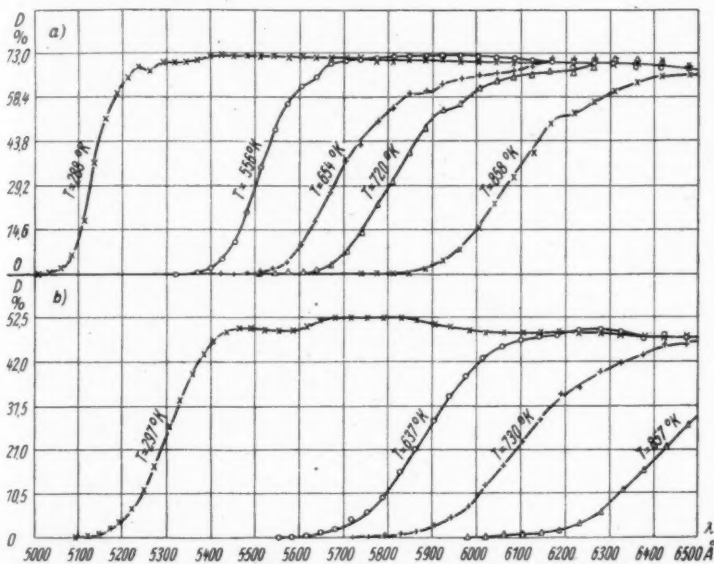


Abb. 4. $D = f(\lambda)$ bei verschiedenen Temperaturen T . Messungen mit dem Elektronenvervielfacher. — a) Kristall Nr. 5 ($d = 0,006$ mm), b) Kristall Nr. 7 ($d = 0,15$ mm).

3. Diskussion der Meßergebnisse

Zuerst behandeln wir den Zusammenhang des in den Abschnitten 22 und 23 gemessenen Durchlässigkeitsgrades mit dem Absorptions- und Reflexionsgrad (Abschnitt 31). Dann wenden wir uns der Diskussion der Kurven zu, die den Durchlässigkeitsgrad als Funktion der Wellenlänge bei konstanten Temperaturen darstellen. Wir werden sehen, daß die Kurven für alle Kristallindividuen mehr

oder weniger verschieden sind und daß für sie die Meßgenauigkeit der Versuchsanordnung auch eine Rolle spielt (Abschnitt 32). Die Absorptionskonstante K erscheint als eine Größe, die für alle CdS-Kristalle des Wurtzittyps im Bereich der Grundgitterabsorption dieselbe Abhängigkeit von der Frequenz bzw. der Wellenlänge zeigt. Wie diese Abhängigkeit beim absoluten Nullpunkt beschaffen ist, diskutieren wir anschließend (Abschnitt 33). Es erhebt sich nun die Frage, wie sich die Kurven, die $K = f(\nu)$ darstellen, mit der Temperatur ändern. Zuerst betrachten wir die Abhängigkeit der Verschiebung der langwelligen Grenze der Grundgitterabsorption von der thermischen Änderung der Gitterkonstanten (Abschnitt 34). Dann untersuchen wir den Einfluß der temperaturabhängigen Stöbreite der Terme auf die Form der K -Kurve (Abschnitt 35). Schließlich berücksichtigen wir noch die Haftstellen- und Aktivatorabsorption (Abschnitt 36).

31) Offensichtlich ist nach den Gleichungen der Tabelle der Absorptionsgrad A nur dann aus dem Durchlässigkeitsgrad D zu bestimmen, wenn auch der Reflexionsgrad R oder der Brechungsindex n gemessen wird. In dem Bereich des steilen Anstiegs des Absorptionskoeffizienten muß die Reflexion absinken, weil der an der hinteren Fläche reflektierte Strahl innerhalb des Kristalls absorbiert wird. Nach

Übersicht über den Zusammenhang von Durchlässigkeit, Reflexion und Absorption

Allgemeine Voraussetzung für die Gültigkeit der Gleichungen: senkrechter Einfall der Lichtstrahlen. Notwendige Voraussetzung für die Definition von D_0 und A_0 : keine Reflexion. Notwendige Voraussetzung für die Definition von R_0 : eine Grenzfläche. Die waagerechten Geraden in der 4. Spalte versinnbildlichen die parallelen Grenzflächen zwischen den einzelnen Medien

Physikalische Größe	Definition	Gleichung	n u. $n\kappa$ der verschied. Medien	Spezielle Annahmen üb. n u. $n\kappa$
Durchlässigkeitsvermögen D_0	durchgelassener Lichtstrom $\Phi_D^{(0)}$	$e^{-Kd} = e^{-\frac{4\pi n\kappa d}{\lambda}}$	$\frac{n_1, n_1 \kappa_1}{n_2, n_2 \kappa_2} \uparrow d$	$n_1 = n_2$
	einfallender Lichtstrom $\Phi_E^{(0)}$		$\frac{n_1, n_1 \kappa_1}{n_2, n_2 \kappa_2} \uparrow d$	$n_1 \kappa_1 = 0$
			$n_1, n_1 \kappa_1$	$n_2 \kappa_2 = n\kappa$
Reflexionsvermögen R_0	reflektierter Lichtstrom $\Phi_R^{(0)}$	$(n-1)^2 + (n\kappa)^2$	$\frac{n_1, n_1 \kappa_1}{n_2, n_2 \kappa_2}$	$n_2/n_1 = n$
	einfallender Lichtstrom $\Phi_E^{(0)}$		$\frac{n_1, n_1 \kappa_1}{n_2, n_2 \kappa_2}$	$n_1 \kappa_1 = 0$
			$n_2, n_2 \kappa_2$	$n_2 \kappa_2 = n\kappa$
Absorptionsvermögen A_0	absorbierter Lichtstrom $\Phi_A^{(0)}$	$1 - D_0$	$\frac{n_1, n_1 \kappa_1}{n_2, n_2 \kappa_2} \uparrow d$	$n_1 = n_2$
	einfallender Lichtstrom $\Phi_E^{(0)}$		$\frac{n_1, n_1 \kappa_1}{n_2, n_2 \kappa_2} \uparrow d$	$n_1 \kappa_1 = 0$
			$n_1, n_1 \kappa_1$	$n_2 \kappa_2 = n\kappa$
Durchlässigkeitsgrad D	durchgelassener Lichtstrom Φ_D	$\frac{(1-R_0)^2 D_0}{1-R_0^2 D_0^2}$	$\frac{n_1, n_1 \kappa_1}{n_2, n_2 \kappa_2} \uparrow d$	$n_2/n_1 = n$
	einfallender Lichtstrom Φ_E			$n_1 \kappa_1 = 0$
			$n_1, n_1 \kappa_1$	$n_2 \kappa_2 = n\kappa$
Reflexionsgrad R	reflektierter Lichtstrom Φ_R	$\left(\frac{(1-R_0)^2 D_0^2}{1-R_0^2 D_0^2} \right) R_0$	$\frac{n_1, n_1 \kappa_1}{n_2, n_2 \kappa_2} \uparrow d$	$n_2/n_1 = n$
	einfallender Lichtstrom Φ_E			$n_1 \kappa_1 = 0$
			$n_1, n_1 \kappa_1$	$n_2 \kappa_2 = n\kappa$
Absorptionsgrad A	absorbierter Lichtstrom Φ_A	$1 - R - D$		$d = \text{Dicke des Mediums}$
	einfallender Lichtstrom Φ_E			

kürzeren Wellenlängen hin wächst das Glied $(n\kappa)^2 = (\lambda K/4\pi)^2$ in der Beerschen Formel beträchtlich und bringt damit wieder eine Erhöhung der Reflexion mit sich. Entsprechend diesen Überlegungen läßt sich die Absorptionskurve ungefähr aus der Durchlässigkeitskurve abschätzen.

Bei den Definitionen in der Tabelle haben wir ideal glatte Oberflächen vorausgesetzt. In Wirklichkeit jedoch zeigen die Oberflächen eine mehr oder weniger starke Riefelung, die auf Unregelmäßigkeiten in der Wachstumsgeschwindigkeit zurückzuführen ist. Dadurch wird die Reflexion offenbar in einer rechnerisch nicht zu erfassenden Weise erhöht. Bei Kristall Nr. 5 wurde die zusätzliche Reflexion auf 3% bei $\lambda = 5420 \text{ \AA}$ abgeschätzt. Dann ließ sich mittels der Gleichungen der Spalte 3 der Tabelle der Absorptionskoeffizient K in gewisser Näherung berechnen, da die mittlere Dicke des Kristalls $d = 6 \mu$ gemessen worden war. Abb. 5 enthält

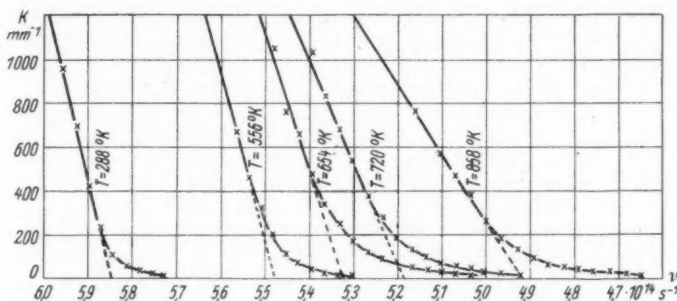


Abb. 5. $K = f(\nu)$ bei verschiedenen Temperaturen.

die Darstellung des Absorptionskoeffizienten als Funktion der Frequenz für verschiedene Temperaturen. Durch Verlängerung der annähernd geradlinigen Teile der Kurven wurden die langwelligen Grenzen der Grundgitterabsorption extrapoliert und die gefundenen Werte ($\pm 15 \text{ \AA}$) in Abb. 2 eingetragen. Die Verschiebung der Grenzfrequenz ergibt sich aus der Abbildung zu $1,4 \text{ \AA/Grad} \pm 10\%$ bei Zimmertemperatur und zu $2,3 \text{ \AA/Grad} \pm 10\%$ bei 858°K .

32) Bei der Deutung der Unterschiede der Durchlässigkeitskurven und ihrer Temperaturverschiebung bei verschiedenen Kristallen muß folgendes beachtet werden: Die Dicke der Kristalle, ihre Oberflächenbeschaffenheit und die Meßempfindlichkeit der Versuchsanordnung beeinflussen die Lage des Fußpunktes der Durchlässigkeitskurve und ihre Form bei bestimmten Temperaturen sowie die Verschiebung des Fußpunktes der Durchlässigkeitskurve pro Grad. Wie dies im einzelnen geschieht, ist leicht einzusehen, wenn die Gleichungen in Spalte 3 der Tabelle in Abschnitt 31 berücksichtigt werden. Zu beachten ist noch, daß durch die Meßempfindlichkeit der Versuchsanordnung der kleinste feststellbare Durchlässigkeitsgrad D_{\min} gegeben ist. Es sei ferner darauf aufmerksam gemacht, daß die Oberflächenbeschaffenheit der Kristalle sich in der Art auswirkt, daß die zusätzliche, rechnerisch nicht zu erfassende Reflexion in um so stärkerem Maße auftritt und dadurch der Durchlässigkeitsgrad um so kleiner wird, je mehr die Flächen von dem ideal glatten Zustand abweichen.

33) Die Absorptionskonstante K ist nun eine Größe, die für alle CdS-Kristalle mit Wurtzitstruktur im Bereich der Grundgitterabsorption für eine bestimmte Frequenz und eine bestimmte Temperatur denselben Wert besitzt. A. Sommerfeld und H. Bethe⁶⁾ haben folgende Gleichung abgeleitet, die wir zur Abschätzung des Zusammenhangs zwischen der Absorptionskonstanten K und der Frequenz ν benutzen wollen:

$$K = 4\pi e \hbar^2 \gamma(\nu) |\overline{M}|^2(\nu) / c^2 m, \quad (1)$$

worin $\gamma(\nu) d\nu$ die Anzahl der Frequenzen im Intervall von ν bis $\nu + d\nu$, die absorbiert werden können, und $|\overline{M}|^2(\nu)$ der Mittelwert der Übergangswahrscheinlichkeiten $|M|^2(\nu)$ über alle zugehörigen Übergänge sind. Weiter ist bekannt, daß im linearen Bändermodell wegen der notwendigen Erhaltung des Ausbreitungsvektors zu einem Übergang über die energetische Breite E ein ganz bestimmter Ausgangspunkt im energetischen Abstand E_u vom oberen Rand des unteren Bandes und ein ganz bestimmter Endpunkt E_o vom unteren Rand des oberen Bandes gehören. Da die Termdichte im dreidimensionalen Bändermodell am Bandrand Null ist und mit der Wurzel des energetischen Abstandes vom Rande zunimmt, ist $\gamma(\nu) \sim \sqrt{E_u} \cdot \sqrt{E_o}$. Nehmen wir an, es sei $|\overline{M}|^2(\nu)$ konstant und $E_o \sim E_u$, so erhalten wir als rohe Näherung:

$$K \sim E = h\nu. \quad (2)$$

Die K -Kurve müßte hiernach von der langwelligen Grenze der Grundgitterabsorption ($K = 0$) ungefähr geradlinig mit wachsender Frequenz ansteigen, was in befriedigender Weise mit den Messungen von E. Mollwo⁷⁾ an CdS-Aufdampfschichten mit Zinkblendestruktur und den eigenen Messungen übereinstimmt.

34) In diesem und dem nächsten Abschnitt wollen wir nun diskutieren, wie die K -Kurve, für die wir näherungsweise als Effekt der Termdichte $K \sim \nu$ gefunden haben, sich mit der Temperatur ändert. Zunächst betrachten wir die Änderung der langwelligen Grenze der Grundgitterabsorption unter dem Einfluß der thermischen Änderung der Gitterkonstanten, auf den F. Möglich und R. Rompe¹⁾ hingewiesen haben. Um die Breite der verbotenen Zone in Abhängigkeit von der Gitterkonstanten zu berechnen, haben sich F. Möglich und R. Rompe des linearen Kronigschen Modells²⁾ bedient, worin sich periodisch im Abstand a unendlich hohe und unendlich schmale Potentialwände endlicher Durchlässigkeit $\frac{1}{\delta}$ befinden und sonst das Potential Null angenommen wird. Bei einer Vergrößerung der Gitterkonstanten a werden die Coulombschen Trichter der einzelnen Atome weiter auseinandergezogen, dadurch die Potentialberge zwischen den Atomen erhöht und damit die Durchlässigkeit verkleinert. Wenn dies vernachlässigt wird und außerdem das Produkt $a \cdot \delta$ konstant gehalten wird, liefert die Rechnung, wie F. Möglich und R. Rompe gezeigt haben,

$$\Delta\lambda/\lambda = 2\alpha, \quad (3)$$

worin λ die Wellenlänge der langwelligen Grenze der Grundgitterabsorption, $\Delta\lambda$ ihre Verschiebung pro Grad und α der thermische Ausdehnungskoeffizient sind.

⁶⁾ A. Sommerfeld u. H. Bethe, Handbuch der Physik XXIV/2, Ziff. 22.

⁷⁾ E. Mollwo, Reichsberichte für Physik 1, 1 (1944):

Der mittlere Ausdehnungskoeffizient bei Zimmertemperatur ist entsprechend den obigen Messungen $5,7 \cdot 10^{-6}$ Grad $^{-1}$. Daraus ergibt sich bei einer Grenzwellenlänge $\lambda = 5130 \text{ \AA}$ $\Delta\lambda = 5,8 \cdot 10^{-2} \text{ \AA/Grad}$, während im Abschnitt 23 bei den Messungen mit dem Elektronenvervielfacher $\Delta\lambda = 1,4 \text{ \AA/Grad}$ beobachtet wurde.

Wenn nur die Durchlässigkeit $\frac{1}{\delta}$ als konstant angesehen wird oder nach den obigen Überlegungen sogar angenommen wird, daß sie mit wachsender Gitterkonstanten abnimmt, so ergibt sich noch ein kleineres $\Delta\lambda$. Wie wir jedoch sehen werden, trägt die Verschiebung infolge der Wärmeausdehnung nur ein Sechstel der gesamten Verschiebung. Auch dann besteht noch ein Unterschied zwischen dem gemessenen und berechneten Wert der Verschiebung der Grenzwellenlänge um den Faktor 4. Wegen der Benutzung des stark vereinfachten Modells bei der Berechnung dürfen wir keine bessere Übereinstimmung erwarten.

Daß die Änderung der Gitterkonstanten einen Einfluß auf die Lage der langwelligen Grenze ausübt, hat G. Höhler⁹⁾ nachgewiesen, indem er eine Blauverschiebung des steil ansteigenden Teils der Durchlässigkeitskurve durch Druckerhöhung gefunden hat. Wie G. Höhler weiter unter Verwendung des von mir gemessenen thermischen Ausdehnungskoeffizienten für CdS gezeigt hat, ergibt sich aus der Grüneisenschen Formel¹⁰⁾, daß dieser Druckverschiebung eine Temperaturverschiebung um $0,25 \text{ \AA/Grad}^{-1}$ entspricht; außerdem müßte sich entsprechend der von I. H. Gisolf¹¹⁾ und F. A. Kröger¹²⁾ beobachteten Verschiebung der Absorptionskante in der Mischkristallreihe ZnS—CdS, die angenähert linear mit den Molprozenten erfolgt, eine Temperaturverschiebung um $0,21 \text{ \AA/Grad}$ ergeben (mittlere Gitterkonstante für ZnS $5,42 \text{ \AA}$ und für CdS $5,86 \text{ \AA}$). Daraus folgt, daß die Wärmeausdehnung des Kristalls nur etwa ein Sechstel der gesamten Verschiebung der langwelligen Grenze ($1,4 \text{ \AA/Grad}$) bewirkt.

Unsere bisherigen Überlegungen haben sich lediglich auf den Punkt der K -Kurve bezogen, an dem $K = 0$ ist. Es fragt sich nun, ob durch die Änderung der Gitterkonstanten die K -Kurve parallel verschoben wird oder sich ihre Steilheit ändert. Wie wir im Abschnitt 33 gesehen haben, ist diese in gewisser Näherung eine Funktion der Termdichte. Es ist anzunehmen, daß durch die Änderung der Gitterkonstanten, die sich auf die Bandbreite auswirkt, auch die Termdichte eine geringe Beeinflussung erfährt und somit die K -Kurve in schwachem Maße bei wachsenden Temperaturen flacher wird.

35) Darauf, daß die Verschiebung der langwelligen Grenze der Grundgitterabsorption der Isolatoren bei Erhöhung der Temperatur teilweise durch ein Unscharfwerden der Energieniveaus der Elektronen infolge der Stöße mit dem Gitter zu erklären ist, weisen F. Möglich, N. Riehl und R. Rompe⁴⁾ hin. Dies entspricht der Lorentzschen Stoßverbreiterung der Spektrallinien beim einzelnen Atom. A. Radkowsky⁵⁾ berechnet die Termverbreiterung für polare Kristalle mit kubischem Gitter, wobei die Stöße mit den „Polarisationswellen“ berücksichtigt werden. Die halbe Halbwertsbreite der Terme am unteren Rand des

¹⁰⁾ A. Eucken, Lehrbuch d. chem. Physik, II/2, S. 677 (1944).

¹¹⁾ I. H. Gisolf, Physica 6, 85 (1939).

¹²⁾ F. A. Kröger, Physica 6, 779 (1939).

Leitfähigkeitsbandes bzw. am oberen Rand des Valenzbandes ist:

$$\Delta\nu = e^4 k T m^{1/2} / \sqrt{2 a^3 M h^{5/2}} \nu_i^{5/2}; \nu_i^2 = \nu_i^2 + e^2 / 2 \pi M a^3. \quad (4)$$

Darin sind: e und m die Ladung und die effektive Masse des Elektrons bzw. des Loches, k die Boltzmannsche Konstante, a die halbe kristallographische Gitterkonstante, M die reduzierte Masse der Ionen, ν_i die longitudinale Schwingungsfrequenz und ν_l die transversale Schwingungsfrequenz, die gewöhnliche Reststrahlungsfrequenz. Da diese für CdS nicht bekannt ist, läßt sich bedauerlicherweise die Verschiebung der Grenzfrequenz infolge der Stoßverbreiterung der Terme für CdS nicht berechnen. Wir können jedoch der Gleichung entnehmen, daß $\Delta\nu$ proportional zur Temperatur T wächst, wenn die spez. Wärme konstant ist, was bei der Ableitung von Gl. (4) vorausgesetzt ist. Während die Verschiebung der Grenzwellenlänge bis etwa 600° K T ungefähr proportional ist, steigt sie dann stärker an. Der thermische Ausdehnungskoeffizient wächst, wie aus Abb. 1 hervorgeht, ebenfalls ab 600° K deutlich erkennbar an. Das reicht zwar nicht zur Erklärung der stärkeren Verschiebung der langwelligen Grenze aus, da ja durch die Wärmeausdehnung nur etwa ein Sechstel der gesamten Verschiebung bewirkt wird, aber es ist zu bedenken, daß die spezifische Wärme für hohe Temperaturen nur näherungsweise konstant ist und damit die Proportionalität von $\Delta\nu$ und T in Gl. (4) auch nur in gewisser Näherung gilt.

Um die Änderung der K -Kurve durch Stoßverbreiterung diskutieren zu können, sehen wir von dem Einfluß der Wärmeausdehnung vollkommen ab und betrachten die Änderung der Termdichte. Liegt an der Stelle E' der Energieskala ein Term, so können wir dieser Stelle ($E' - dE$ bis $E' + dE$) eine gewisse Termdichte zuordnen. Verbreitert sich der Term, so wird dadurch die Termdichte bei E' geringer; sie fällt mit dem Abstand von E' zuerst stark ab und geht dann immer schwächer gegen Null. Der Bandrand wird durch die Termverbreiterung „verschmiert“, so daß es scheint, als habe er sich verschoben. Entsprechend fällt die Absorptionskonstante K nicht mehr ungefähr linear mit der Frequenz bis $K = 0$ ab, sondern geht nur langsam gegen Null, ganz abgesehen von der Haftstellen- und Aktivatorabsorption, die im nächsten Abschnitt besprochen wird. Da es deshalb keine scharf definierte langwellige Grenze der Grundgitterabsorption mehr gibt, erscheint es ratsam, den annähernd geradlinig abfallenden Teil der K -Kurve bis zum Werte $K = 0$ zu extrapolieren und die so gefundene Frequenz bzw. Wellenlänge als Grenzfrequenz bzw. Grenzwellenlänge zu bezeichnen.

Für alle Terme, die bei der Termverbreiterung einen wesentlichen Beitrag zur Termdichte jenseits des ursprünglichen Bandrandes leisten, die also weniger als die halbe Halbwertsbreite von diesem entfernt liegen, sinkt in ihren Mittelpunkten die Termdichte stärker, als dies durch Verbreiterung der Nachbarterme wieder ausgeglichen wird. Wir müssen also erwarten, daß die K -Kurven durch die Termverbreiterung bestimmt bis zu einem Abstand der halben Halbwertsbreite von der Grenzfrequenz beim absoluten Nullpunkt beeinflußt werden.

Wenn durch die Wärmeausdehnung die K -Kurve auch näherungsweise parallel verschoben wird, während die Stoßverbreiterung eine starke Änderung ihrer Steilheit bewirkt, so besteht selbst bei Versuchsanordnungen mit hoher Meßempfindlichkeit nicht die Aussicht, aus Messungen an künstlich hergestellten CdS-Kristallen die beiden Einflüsse der Temperaturabhängigkeit trennen zu können, da

nach den obigen Überlegungen angenommen werden muß, daß die Stoßverbreiterung sich bis zu sehr hohen K -Werten auswirkt; Versuche mit CdS-Aufdampfschichten sind wegen der geringeren Dicke der Schichten erfolgversprechender, weil mit ihnen größere Werte der Absorptionskonstanten gemessen werden können. Da die Verschiebung der Grenzwellenlänge infolge der Wärmeausdehnung und der Stoßverbreiterung der Terme etwa dieselbe Abhängigkeit von der Temperatur besitzen, wie wir oben gesehen haben, kann auf diesem Wege keine Trennung der beiden Anteile erfolgen.

36.) Während wir uns bisher mit „Idealkristallen“ beschäftigt haben, wollen wir jetzt auch die Haftstellen- und Aktivatorabsorption berücksichtigen, die für jedes Kristallindividuum entsprechend der Herstellung mehr oder weniger verschieden ist.

Wir können annehmen, daß die Haftstellen sich bei der Verschiebung des unteren Randes des Leitfähigkeitsbandes mit diesem verschieben, während sich bei der Stoßverbreiterung die Terme mit ihren über den ursprünglichen Bandrand hinausragenden Teilen über sie hinwegchieben. Die Haftstellenabsorption, die den Übergängen der Elektronen aus dem Valenzband in die Haftstellen entspricht, überlagert sich so der Grundgitterabsorption, die bereits jenseits der oben extrapolierten Grenzwellenlänge liegt, und bewirkt ein weiteres flaches Auslaufen der K -Kurve nach größeren Wellenlängen.

Zu der Haftstellenabsorption tritt noch die Aktivatorabsorption. Mit Hilfe der Potentialkurven von Aktivatoratom und -ion und der sinngemäßen Anwendung des Franck-Condon-Prinzips versucht K. Birus¹³⁾ zu erklären, daß die Emissionsbande stets auf der langwelligen Seite der Aktivatorabsorption liegt und sich mit dieser höchstens in einem unwesentlichen kleinen Bereich überschneidet.

Es erscheint als durchaus möglich, die bei Kristall Nr. 5 auftretende Einbuchtung in den Durchlässigkeitskurven der Aktivatorabsorption zuzuschreiben. Die Verschiebung der Einbuchtung erfolgt in demselben Maß wie die Verschiebung der langwelligen Grenze der Grundgitterabsorption.

Das Ergebnis dieser Arbeit läßt sich folgendermaßen zusammenfassen: Da der mittlere lineare thermische Ausdehnungskoeffizient von CdS bei Zimmertemperatur nur $5,7 \cdot 10^{-6} \text{ Grad}^{-1}$ beträgt, reicht die thermische Vergrößerung der Gitterkonstanten nicht aus, um den Effekt der thermischen Verschiebung der langwelligen Grenze der Grundgitterabsorption zu erklären. Daß die Änderung der Gitterkonstanten jedoch einen nicht zu vernachlässigenden Einfluß besitzt, ist durch die Beobachtung der Druckverschiebung der Grenzwellenlänge durch G. Höhler³⁾ bestätigt worden. Die Messungen mit dem Spektrographen und dem Monochromator in Verbindung mit einem Elektronenvervielfacher ergeben deutlich, daß die Neigung des stark ansteigenden Teiles der Durchlässigkeitskurve mit wachsender Temperatur geringer wird; das ist bei einer Stoßverbreiterung der Terme zu erwarten. Die Kristalle, die eine Dicke $d > 5 \mu$ besitzen, ermöglichen bei der benutzten Versuchsanordnung eine Bestimmung der Absorptionskonstanten K bis maximal etwa 1000 mm^{-1} ; das reicht nicht aus, um auf Grund der Kurven, die die Absorptionskonstante K in Abhängigkeit von der Frequenz darstellen, Aus-

¹³⁾ K. Birus, *Ergebn. d. exakt. Naturw.* **20**, 183 (1942).

sagen über die Anteile der beiden Verschiebungen der langwelligen Grenze der Grundgitterabsorption zu machen. Wenn wir deshalb das Ergebnis der Druckverschiebungsmessungen von G. Höhler verwenden, ergibt sich, daß sich der Anteil der Wärmeausdehnung zu dem der Stoßverbreiterung wie 1:5 verhält.

Die Arbeit wurde im II. Physikalischen Institut der Humboldt-Universität zu Berlin als Diplomarbeit ausgeführt. Ich danke Herrn Prof. Dr. Rompe für die Stellung des Themas und wertvolle Ratschläge sowie Herrn Prof. Dr. Möglich für eine anregende Diskussion im Anschluß an einen Seminarvortrag. Außerdem bin ich Fräulein Dr. Warminsky und Herrn Dr. Faßbender für die Überlassung der Kristalle und dem Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie in Berlin-Dahlem für die Ausleihung eines Elektronenvervielfachers für einige Tage zu Dank verpflichtet.

Berlin, II. Physikalisches Institut der Humboldt-Universität.

(Bei der Redaktion eingegangen am 20. Juli 1949.)

Druck- und Schubviskosität in Gasen

Von H. O. Kneser

(Mit 2 Abbildungen)

Max v. Laue zum 70. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht

In der Mechanik der Kontinua tritt außer der gewöhnlichen (Schub-)Viskosität (η) eine als Druck-Viskosität (ζ) bezeichnete Größe auf, die sich aus Schallabsorptionsmessungen ermitteln läßt. Das vorliegende Versuchsmaterial wird in dieser Richtung ausgewertet. Im Einklang mit der kinetischen Theorie ergibt sich ζ für einatomige Gase $= 0$; für zweiatomige von mindestens der Größenordnung von η und stark frequenzabhängig. Letzteres ist durch die Einstelldauer der inneren Freiheitsgrade bedingt.

Die beiden Reibungskonstanten, die man in der phänomenologischen Theorie der isotropen deformierbaren Körper einführen muß, seien als Druck- und Schubviskosität bezeichnet¹⁾ (ζ und η). η ist definiert durch:

$$P_{ik} = -\eta \left(\frac{\partial u_i}{\partial k} + \frac{\partial u_k}{\partial i} \right), \quad (1)$$

ζ ist definiert durch:

$$P_{ii} = p_0 - \left(\frac{2}{3} \eta + \zeta \right) \operatorname{div} u - 2\eta \frac{\partial u_i}{\partial i}, \quad (2)$$

wobei P_{ik} ($i, k = x, y, z$) die Komponenten des Spannungstensors, u_i diejenigen der Geschwindigkeitsvektors und p_0 den statischen Druck bedeuten.

$\zeta \neq 0$ besagt, daß ein (meist sehr kleiner) Bruchteil der für eine isotrope Kompression aufgewandte Arbeit nicht wieder zurückgewonnen werden kann. $\eta \neq 0$ bedeutet für Gase und Flüssigkeiten mit ihrem verschwindend kleinen Torsionsmodul, daß praktisch die ganze für eine Schubdeformation aufzuwendende Arbeit verloren geht. Das ist der Grund, warum ζ bisher nur bei periodisch wiederholter Deformation bemerkt worden ist, während η auch und vorzugsweise an einsinnig verlaufenden Vorgängen gemessen wird.

Die kinetische Theorie ergibt $\zeta = 0$, wenn die Teilchen als glatte, vollkommen elastische Kugeln angesetzt werden. Auch der Stokesschen Theorie der Schallabsorption in Gasen liegt die Annahme $\zeta = 0$ zugrunde. Daß hier die Ursache der Diskrepanzen zwischen theoretisch zu erwartenden und experimentell bestimmten Schallabsorptionswerten zu suchen ist, wurde seltsamerweise erst in den letzten

¹⁾ In Übereinstimmung mit dem englischen, aber in Abwandlung des deutschen Sprachgebrauchs, der η schlechthin als Viskosität und ζ als Volumviskosität bezeichnet.

Jahren wieder allgemeiner bemerkt und zum Gegenstand theoretischer Untersuchung gemacht [(L. Tisza²), J. Meixner³), M. Kohler⁴), E. Skudrzyk⁵) u. a.]. Heute existieren bereits so viele und Bestimmungen der Schallabsorption von ausreichender Genauigkeit, daß es zweckmäßig erscheint,

1. die Stokessche Annahme für einatomige Gase zu prüfen und

2. festzustellen, ob sich aus den Messungen in anderen Gasen Werte für ζ ablesen lassen, deren Kenntnis für die Gasdynamik u. U. nützlich sein könnte.

Die Transportphänomene lassen sich, wie bekannt, nur dann sinnvoll durch Konstanten wie die oben definierten beschreiben, wenn das System dauernd im thermischen Gleichgewicht ist. Andernfalls werden diese „Konstanten“ von der Deformationsgeschwindigkeit abhängig. Bei der Schubviskosität kommt es dabei nur auf die Einstelldauer der translatorischen Freiheitsgrade (τ) an; bei der Druckviskosität dagegen auf die Verteilung der Gesamtenergie auch über die inneren

Freiheitsgrade, die sich in der Zeit τ_r für die rotatorischen bzw. τ_s für die Schwingungsfreiheitsgrade vollziehen möge. τ_r und τ_s sind immer, τ_s sogar meist um mehrere Zehnerpotenzen größer als τ . Bezeichnet man mit ω die Kreisfrequenz bei periodischen Vorgängen und die reziproke Deformationsgeschwindigkeit bei nichtperiodischen Vorgängen, so ist η nur dann unabhängig von ω , wenn $\omega \tau \ll 1$ und ζ nur dann, wenn $\omega \tau_i \ll 1$ ist, wobei τ_i die größte der Einstellzeiten bedeutet, also meistens τ_s .

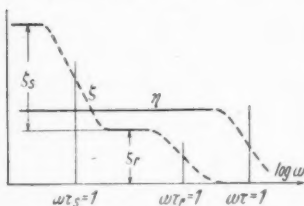


Abb. 1. Frequenzabhängigkeit von η und ζ (schematisch)

Die exakte Behandlung des Problems (Kohler a. a. O.) erweist, daß

$$\tau = \frac{\eta}{p} \quad (3)$$

und wenig größer als die mittlere Stoßzeit ist. Die Abhängigkeit der „Konstanten“ ζ von ω ist in Abb. 1 schematisch dargestellt. τ_s ist nach den bisherigen Erfahrungen um Zehnerpotenzen größer als τ_r (andernfalls sind die Zusammenhänge komplizierter). Dann ergibt sich

$$\zeta_r = \frac{2}{3} \frac{f_r}{3 + f_r} \frac{\tau_r}{\tau} \eta \quad (4)$$

$$\zeta_s = (\gamma - 1) \frac{C_s}{C_r + C_r} \frac{\tau_s}{\tau} \eta \quad (5)$$

($\gamma = C_p/C_v$; C_v, C_r, C_s = spezifische Wärme der Translation, Rotation und Schwingung; f_r = Anzahl der rotatorischen Freiheitsgrade.) Man erkennt, daß ζ wesentlich durch τ_r und τ_s bestimmt ist.

Abgesehen von der Messung des sog. Quarzwindes, die sich bisher nur an Flüssigkeiten hat durchführen lassen⁶), kommt für die experimentelle Bestimmung

²) L. Tisza, Physic. Rev. **61**, 531 (1942).

³) J. Meixner, Ann. Physik **43**, 470 (1943).

⁴) M. Kohler, Z. Physik **124**, 757 (1947) und **125**, 679, 715 (1949).

⁵) E. Skudrzyk, Acta Phys. Austriaca **2**, 148 (1948).

⁶) L. N. Liebermann, Physic. Rev. **75**, 1415 (1949).

von ζ nur die Messung der Schallabsorption in Betracht. Für den Amplituden-Absorptionskoeffizienten je Längeneinheit einer ebenen Schallwelle gilt:

$$m = \frac{\omega^2}{2c^3\rho} \left(\frac{4}{3}\eta + \zeta + \frac{\gamma-1}{\gamma} \frac{\lambda}{C_v} \right), \quad (6)$$

wobei c die Schallgeschwindigkeit, ρ die Dichte und λ die Wärmeleitfähigkeit bedeuten. In Abb. 2 ist $2m c^3 \rho / \omega^2$ (durchweg für Zimmertemperatur) als Funktion von $\omega \tau$ [= $\omega \eta / p$ vgl. (3)] aufgetragen. Die Ordinate gibt also nach Abzug des Schubviskositäts- und des Wärmeleitungsgliedes direkt die Druckviskosität an.

Unter den verfügbaren Meßresultaten ist eine Auswahl getroffen: Nur diejenigen sind herangezogen; bei denen eine Garantie für die Ebenheit der Schallwellen gegeben scheint, und diejenigen, bei denen Abweichungen davon berücksichtigt sind. Beides ist nicht der Fall bei einigen älteren interferometrischen Messungen^{7)*}. Diese und wohl alle anderen denkbaren Fehlerquellen [vgl. z. B. ⁹⁾] dürften stets eine zu hohe Absorption vortäuschen, so daß die niedrigsten Werte von m das größte Vertrauen verdienen.

Die Resultate für He und Ar sind vollkommen in Übereinstimmung mit der Annahme $\zeta = 0$. Darüber hinaus zeigen die He-Messungen von Greenspan¹³⁾, die bei 1 MHz bis zu extrem niedrigen Drucken (0,4 mm Hg) und damit bis über $\omega \tau = 1$ vorgetrieben werden konnten, genau das erwartete Verhalten von η ¹⁴⁾.

Bei H_2 zeigt ζ einen von 0 beginnenden Anstieg nach tiefen Fre-

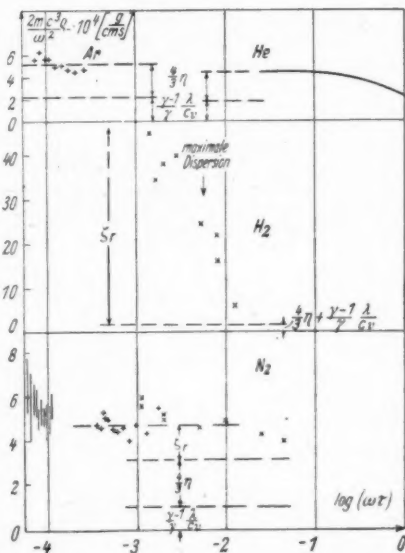


Abb. 2. Druckviskosität einiger Gase nach Keller (+)¹⁰⁾, Zartmann (x)¹¹⁾, Schmidtmüller (|)¹²⁾ und Greenspan¹³⁾ (ausgeglichene Kurve für He, Einzelmessungen weichen um weniger als 5% von ihr ab)

⁷⁾ R. W. Curtis, Physic. Rev. **46**, 811 (1934).

⁸⁾ A. van Itterbeek u. A. Mariens, Physica **7**, 125 u. 938 (1940).

⁹⁾ R. S. Alleman, Physic. Rev. **55**, 87 (1939).

¹⁰⁾ H. Keller, Physik. Z. **41**, 386 (1940).

¹¹⁾ I. F. Zartmann, J. Acoust. Soc. Am. **21**, 171 (1949).

¹²⁾ N. Schmidtmüller, Akust. Z. **3**, 115 (1938).

¹³⁾ M. Greenspan, Physic. Rev. **45**, 197 (1949).

¹⁴⁾ Nach tieferen Frequenzen zeigen interferometrische Messungen [^{7) 8)] einen Anstieg von ζ , der der endlichen Einstelldauer des Gleichgewichts zwischen He-Atomen und H_2 -Molekülen zugeschrieben worden ist ⁸⁾. Abgesehen von den oben geäußerten Bedenken ist dazu zu bemerken, daß He_2 bisher nur spurenmäßig und nur bei Anwesenheit angeregter He-Atome nachgewiesen werden kann.}

quenzen, der zweifellos der Rotationseinstellung zuzuschreiben ist. Aus Schalldispersionsmessungen¹⁵⁾ ergibt sich $\tau_r \approx 200 \tau$ und somit für $\omega \tau_r \ll 1$: $\zeta_r \approx 60 \eta$.

Bei N_2 ist ζ von $\omega \tau = 10^{-4}$ bis 10^{-2} und wahrscheinlich darüber hinaus ziemlich konstant und nahezu gleich η . Daraus ergibt sich nach (4): $\tau_r \approx 4 \tau$, ein Wert, der in Anbetracht der Kleinheit der Rotationsquanten ($\gtrsim \frac{1}{100} kT$) plausibel erscheint¹⁶⁾. Nach kleineren Frequenzen hin kündigt sich ein erneuter Anstieg von ζ an, der sicher der Einstellung der Schwingungsfreiheitsgrade zukommt. ζ dürfte erst unterhalb von $\omega = 3 \cdot 10^{+5} \text{ s}^{-1}$ (bei 1 atm) wieder konstant werden.

Für die Aerodynamik wäre die Kenntnis von ζ in Luft u. U. nützlich. Wegen des starken Einflusses von H_2O auf die Einstelldauer der Schwingungswärme des O_2 wird ζ in Luft stark von der Luftfeuchte abhängen. In sehr trockener Luft kann ζ bis 10^4 mal so groß werden wie η , sinkt dann allerdings bereits bei $\omega \sim 300 \text{ s}^{-1}$ stark ab.

¹⁵⁾ E. S. Stewart, Physic. Rev. **69**, 632 (1946).

¹⁶⁾ τ_r/τ gibt ziemlich genau die Anzahl der Zusammenstöße an, die ein rotierendes bzw. schwingendes Molekül übersteht, ohne ein Rotations- bzw. Schwingungsquant in Translationsenergie zu verwandeln.

Braunschweig, Physikalisch-Technische Anstalt.

(Bei der Redaktion eingegangen am 27. Juli 1949.)

Anomale H^+ - und OH^- -Ionenbeweglichkeit im Wasser

Von A. Gierer und K. Wirtz

(Mit 13 Abbildungen)

Max v. Laue zum 70. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht

A) Gedankengang der Theorie:

1. Die hohe Beweglichkeit des H^+ - und OH^- -Ions wird, entsprechend den Vorstellungen anderer Autoren, auf das Vorliegen eines besonderen Bewegungsmechanismus zurückgeführt. Es wird postuliert und begründet, daß der geschwindigkeitsbestimmende Elementarprozeß, auf dem die Extrabeweglichkeit u^+ beruht, ein aktivierter Prozeß ist mit einer Temperaturabhängigkeit der Form:

$$u^+ = u_0^+ \cdot e^{-\frac{q}{kT}}.$$

2. Abweichungen von dieser Temperaturabhängigkeit von u^+ werden auf Strukturänderungen des Wassers zurückgeführt, die durch einen Strukturfaktor $f_0(T)$ berücksichtigt werden.

3. H^+ - und OH^- -Ion führen, wie aus den experimentellen Beweglichkeiten geschlossen wird, auf das gleiche $f_0(T)$ und u_0 . Das Wasser hat also in der Umgebung von H_3O^+ und OH^- -Ion die gleiche Struktur. Dies bedeutet, daß die Ionen in die Wasserstruktur wie gewöhnliche H_2O -Molekeln eingebaut sind und rechtfertigt den Ansatz, daß die Koordination in der Umgebung der Ionen nicht wesentlich gestört ist.

4. $f_0(T)$ wird aus Werten berechnet, die Eucken für die Zusammensetzung des Wassers aus verschiedenen Assoziaten gegeben hat. Da sie a) die Volumen-anomalien und b) die spezifische Wärme darzustellen gestatten, wird angenommen, daß sie a) den Anteil der Eisstruktur im Wasser, der für die Volumen-anomalien verantwortlich ist, und b) die Anzahl der Assoziatbindungen, auf deren Dissoziation die ungewöhnlich hohen Werte der spezifischen Wärme beruhen, richtig wiedergeben.

5. Nach den Messungen von Noyes wird die Extrabeweglichkeit bei hohen Temperaturen klein. Bei hohen Temperaturen dissoziieren auch die Assoziolate. Daher wird angenommen, daß für den Mechanismus die Existenz eines Assoziates bzw. einer H-Brücke notwendige Bedingung ist.

6. Aus der Forderung der Temperaturunabhängigkeit der Aktivierung q des Elementarprozesses wird geschlossen, daß sich der Eisstrukturanteil nicht am Mechanismus beteiligt. Man erhält aus der Theorie folgende Beziehung für Extrabeweglichkeit:

$$u^+ = \frac{j_0 s^2 e}{6 k T} e^{-\frac{q}{kT}} f_0(T),$$

wobei $f_0(T) = \frac{7}{2} + \frac{3}{4} \gamma_4$ die Zahl der Brücken in den nicht eisartigen Kettenassoziationen mißt (Werte von γ_i nach Eucken). Man erhält damit für den Elementarprozeß eine konstante Aktivierung $q = 2440 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$ im ganzen Temperaturbereich von 0° bis über 300°C . Mit $s = 2,76 \text{ \AA}$, dem Abstand zweier durch eine H-Brücke verbundenen H_2O -Moleküle, erhält man für den Stoßfaktor j_0 einen plausiblen Wert (vgl. Abschnitt V, 6).

7. Der Mechanismus, der auf die obige Gleichung von u^+ führt, geht in zwei Schritten vor sich.

a) Assoziation eines H_2O -Moleküls an eine der drei Bindungsstellen des H_3O^+ bzw. OH^- -Ions.

b) Übergang des Protons über die Brücke. Der langsamere bestimmt die Geschwindigkeit. Die Übergänge erfolgen bevorzugt in Feldrichtung und sind die Hauptursachen der Ladungsverschiebungen.

8. Ein kleiner Teil der Ladungsverschiebung erfolgt noch bei der Reorientierung der zurückbleibenden Wassermoleküle (vgl. II, 6): Die Wassermoleküle liegen, wenn sie von einem Proton in Feldrichtung übersprungen werden, mit ihrem Dipolmoment entgegen der Feldrichtung, und werden durch die Temperaturbewegung wieder in eine mittlere Lage gebracht. Dieses entspricht einer Verschiebung der Elementarladung um etwa $0,3 \text{ \AA}$; es handelt sich also nur um einen kleinen Bruchteil der insgesamt bei einem Elementarakt zurückgelegten $2,7 \text{ \AA}$. Der Hauptteil des Massentransportes der Protonen wird jedoch durch den Reorientierungseffekt getragen: Beim Übergang über die Brücke springt das Proton $0,8 \text{ \AA}$, bei der Orientierung legt es etwa 2 \AA zurück. Diese Zerlegung ist jedoch für die Berechnung von u^+ ohne Bedeutung.

9. Die Frage, ob die Bildung von H-Brücken oder der Übergang von Protonen über die Brücken geschwindigkeitsbestimmend ist, läßt sich aus unserer Theorie der Beweglichkeit nicht entscheiden. In beiden Fällen paßt der Stoßfaktor j_0 gut zu den gemessenen Ramanfrequenzen, wenn für die Dissoziation und Assoziation die Rotationsfrequenzen maßgebend sind. Ist die Assoziation und Dissoziation von Wasserstoffbrücken geschwindigkeitsbestimmend, so ist q die Aktivierungsenergie für die Dissoziation einer H-Brücke. Ist der Protonenübergang über die Brücke geschwindigkeitsbestimmend, so ist q die zum Protonenübergang nötige Aktivierung.

10. Es wird gezeigt, daß man die starken Abweichungen von der Linearität in der Druckabhängigkeit der Extrabeweglichkeit u^+ durch die Nichtbeteiligung des Eisstrukturanteils (vgl. 6) erklären kann. Die Abweichungen stehen nach Größe und Verlauf mit Temperatur und Druck im Einklang mit der Hypothese, daß sich die Eisstruktur nicht beteiligt und sind mit der umgekehrten Annahme nicht vereinbar.

11. Die um $\sqrt{2}$ höhere Extrabeweglichkeit des H^+ -Ions gegenüber dem D^+ -Ion wird auf das Verhältnis der Massen von H und D (wenn Protonenübergänge geschwindigkeitsbestimmend sind) bzw. auf die Trägheitsmomente von H_2O und D_2O (wenn die Dissoziation und Assoziation von H-Brücken geschwindigkeitsbestimmend sind) zurückgeführt. Man müßte dann die gleiche Aktivierungsenergie q annehmen, und das Verhältnis $u_{\text{H}}^+/u_{\text{D}}^+$ sollte nicht wesentlich temperaturabhängig sein.

12. Es wird die Vermutung ausgesprochen, daß die Nichtbeteiligung des Eisstrukturanteils auf der von Eucken angenommenen, ringförmig geschlossenen

Gestalt der Eisassoziate beruht. Ein Protonenübergang über ein Ringassoziat würde die Symmetrieverhältnisse im Ring zerstören.

Die Nichtbeteiligung der Eisstruktur wird daher als ein Argument für die Realität ringförmig geschlossener Assoziate angesehen.

B. Es werden Überlegungen über das die Extrabeweglichkeit bestimmende innere elektrische Feld angestellt. Es wird auf eine kleine, aber deutliche Abweichung der gemessenen Diffusionskonstanten und Ionenbeweglichkeiten bei Elektrolyten mit H^+ - und OH^- -Ionen von der gewöhnlich sehr genau erfüllten Nernst-schen Beziehung hingewiesen. Es wird gezeigt, daß diese Abweichung auf ein vom äußeren Feld verschiedenes wirksames inneres Feld — ähnlich wie in der Theorie der Dielektrizitätskonstanten dichter Medien — hinweist und in guter Übereinstimmung mit Onsagers Ansatz für das innere Feld in seiner Theorie der Dielektrizitätskonstanten polarer Flüssigkeiten steht.

1. Spezieller Bewegungsmechanismus für H^+ - und OH^- -Ionen im Wasser

Die Beweglichkeit u des Wasserstoff- und Hydroxyl-Ions in Wasser ist wesentlich größer als die aller anderen Ionen; so ist z. B. die Beweglichkeit des H^+ -Ions bei 0° das 9fache, bei 156° das 3,1fache der des Na^+ -Ions. Bei gewöhnlichen Ionen kann man die Beweglichkeit auf Stokessche Wanderung zurückführen, d. h. es gilt in guter Näherung das Stokessche Reibungsgesetz

$$K = eE = 6\pi r\eta v \quad (1)$$

(e = Elementarladung, E = Feldstärke, η = Zähigkeit des Lösungsmittels, v = Geschwindigkeit des Ions, r = Ionenradius.) Man kann die Formel (1) nach dem Ionenradius auflösen und das mit den experimentellen Werten von η und v erhaltene r mit den aus Kristallgittermessungen gewonnenen Ionenradien vergleichen. Bei gewöhnlichen Ionen kann man die hierbei auftretenden Diskrepanzen auf die Solvation und eine von der makroskopischen Zähigkeit η verschiedene „Mikrozähigkeit“ zurückführen [vgl. z. B.^{1) 2)}]. Will man den entsprechenden Vergleich für das H^+ - und OH^- -Ion ziehen, so muß man beachten, daß das Proton im Wasser nicht frei existieren kann, sondern an mindestens ein H_2O -Molekül gebunden ist, so daß ein H_3O^+ -Ion entsteht. Dies folgt aus der starken elektrostatischen Wechselwirkung zwischen Protonen und den Wasserdipolen, wie sie sich z. B. in der hohen Hydrationswärme des Protons von 265 kcal/Mol bemerkbar macht; ferner aus Untersuchungen von Fajans³⁾ über die Molekularrefraktion sowie aus unseren Kenntnissen über die Struktur des Wassers [Bernal und Fowler⁴⁾; Eucken⁵⁾; Huggins⁷⁾], die weiter unten ausführlich besprochen werden.

Im Gegensatz hierzu nimmt Hermans⁶⁾ an, daß das Proton frei im Wasser existiert und seinen Platz wegen seiner Kleinheit besonders leicht wechseln kann.

¹⁾ Ulich, Hd.- u. Jahrb. d. chem. Physik. Bd. 6, II.

²⁾ Eucken, Z. Elektrochem. 52, 6 (1948).

³⁾ Fajans, Naturwiss. 9, 729 (1921).

⁴⁾ Bernal u. Fowler, J. chem. Physics 1, 515 (1933).

⁵⁾ Eucken, Gött. Nachr., Math.-phys. Kl. 39 (1946).

⁶⁾ Eucken, Z. Elektrochem. 52, 255 (1948).

⁷⁾ Huggins, J. physic. Chem. 40, 723 (1936).

⁸⁾ Hermans, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 58, 917 (1939).

Abgesehen von dem Widerspruch mit den oben angedeuteten Argumenten für die Existenz des H_3O^+ -Ions, kann auf diese Weise die hohe Beweglichkeit des OH^- -Ions nicht erklärt werden. Die in der Formel von Hermans auftretende exponentielle Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit wird bei der Extradbeweglichkeit des H^+ -Ions nicht beobachtet.

Da die Existenz des H_3O^+ -Ions als sehr wahrscheinlich anzunehmen ist, hätte man für die Ionenradien aus Gl. (1) die Radien des H_3O^+ bzw. OH^- -Ions zu erwarten; man erhält im Gegensatz dazu z. B. bei 0° für das positive Ion $r = 0,2 \text{ \AA}$, für das OH^- -Ion $r = 0,4 \text{ \AA}$.

Aus diesen Gründen nimmt man bekanntlich an, daß für H^+ - und OH^- -Ionen im Wasser ein besonderer Bewegungsmechanismus vorliegt [vgl. z. B.¹⁾].

Bekanntlich hat das H_3O^+ -Ion in nicht-wässrigen Lösungsmitteln, z. B. in Flußsäure, eine durchaus normale Beweglichkeit. Man schließt hieraus, daß die hohe Beweglichkeit im Wasser mit der Tatsache zusammenhängen muß, daß es sich um ein Eigenion des Lösungsmittels handelt.

II. Allgemeine Gesichtspunkte für die Durchführung einer Theorie

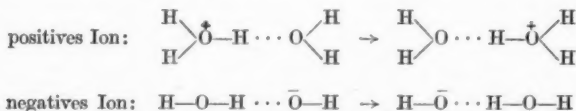
1) Zusammenfassung der zu erklärenden Tatbestände

Folgende experimentelle Tatsachen müssen durch eine Theorie wiedergegeben werden:

- a) Der anomale Leitungsmechanismus.
- b) Das Ohmsche Gesetz (bei den bisher verwendeten Feldstärken).
- c) Der Temperaturverlauf der Extradbeweglichkeit, insbesondere das Maximum der Extradbeweglichkeit bei 150° und die Abweichungen von der Waldenschen Regel $u\eta = \text{const}$, ebenso wie die sehr starke Abweichung von der bei anderen Ionen besser geltenden Beziehung $u = u_0 \exp(q/kT)$ [vgl.²⁾].
- d) Die anomale Abhängigkeit der Ionenbeweglichkeit vom Druck.
- e) Der nicht genau der Nernstschen Formel gehorchende Zusammenhang zwischen Beweglichkeit und Diffusion.
- f) Der Zusammenhang der Beweglichkeit von H^+ - und OH^- -Ion.
- g) Der Zusammenhang der Beweglichkeit von H^+ - und D^+ -Ion.
- h) Die Theorie muß in Einklang mit unseren Kenntnissen über die Konstitution des Wassers stehen.

2) Einige mögliche Mechanismen

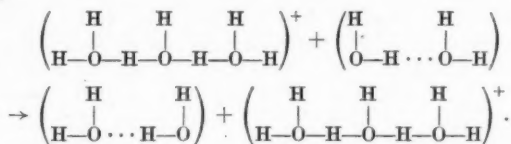
Man nimmt gewöhnlich an, daß die Extradbeweglichkeit durch Übergänge von Protonen zwischen H_2O -Molekülen zustande kommt. Ein einfaches Modell eines Übergangs läßt sich durch folgendes Schema darstellen:



Man kann dieses Modell erweitern, indem man nicht nur $(\text{H}_3\text{O})^+$, sondern auch $(\text{H}_5\text{O}_2)^+$, $(\text{H}_7\text{O}_3)^+$ usf. als Donatoren und ebenso Wasserassoziate (H_4O_2) , (H_6O_3) usf.

¹⁾ Wirtz, Z. Naturforsch. 3a, 672 (1948).

als Akzeptoren betrachtet. Von solchen größeren Assoziaten bewirkt dann auch das Übergehen kleinerer Einheiten, z. B. $(H_3O)^+$, nach Huggins⁷⁾ eine Extraleitfähigkeit:



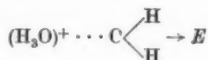
Diese anomalen Wanderungsmechanismen rufen zunächst eine anomal hohe Diffusionsgeschwindigkeit der Ionen hervor (vgl. Ziffer 5 dieses Abschnittes).

Die Extraleitfähigkeit kommt dadurch zustande, daß im elektrischen Feld diese Ladungsverschiebungen vorzugsweise in Feldrichtung verlaufen.

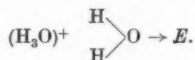
Drei Ursachen stehen hierfür zur Diskussion:

a) Das Feld sucht die Ionen auszurichten. Das Sauerstoffatom des H_3O^+ -Ions liegt wahrscheinlich nicht in der Ebene der drei Protonen. Der Schwerpunkt der positiven Ladungen fällt dann weder mit dem Ionenmittelpunkt, noch mit dem Schwerpunkt der negativen Ladungen zusammen. Also sucht ein Feld das Ion so auszurichten, daß die Protonen bevorzugt in Feldrichtung weisen. Bei senkrechtem Absprung eines Protons ist daher ein Sprung in die Feldrichtung wahrscheinlicher als gegen die Feldrichtung (Hückel¹⁰⁾).

b) Das Feld sucht die Wassermoleküle der Umgebung des Ions auszurichten. Die Stellung



ist häufiger und für Protonensprünge günstiger als



c) Zum Sprung des Protons sei eine thermische Aktivierung nötig. Diese wird bei Sprüngen in Feldrichtung erniedrigt, entgegen der Feldrichtung erhöht. Die durch diesen Effekt bewirkte Bevorzugung der Feldrichtung als Sprungrichtung überwiegt bei weitem gegenüber den in a) und b) angeführten, da die hierbei stattfindenden Ladungsverschiebungen, die vom Felde begünstigt werden, wesentlich größer als bei den in a) und b) angeführten Ausrichteffekten sind (vgl. II 5).

Ein von Wulff und Hartmann vorgeschlagener Mechanismus wird in (III, 5) besprochen.

3) Relaxationseffekte

a) Damit die Ionen außer den anomalen Platzwechseln noch gewöhnliche Stokessche Wanderung ausführen können, muß offenbar die „Anlaufzeit“ τ^* des Ions klein gegen seine mittlere Lebensdauer $\bar{\tau}$, gegeben durch die mittlere Zeit, nach der ein Proton vom $(H_3O)^+$ -Ion abspringt, sein.

¹⁰⁾ Hückel, Z. Elektrochem. **34**, 546 (1928).

Die Anlaufzeit τ^* ergibt sich [vgl. Hückel¹⁰⁾] zu:

$$\tau^* = \frac{m}{6\pi r \eta} \quad (2)$$

Hieraus erhält man für τ^* bei Zimmertemperatur den Wert 10^{-11} sec. Die hydrodynamische Formel darf angewendet werden, da auch die hydrodynamische Stokesche Reibungsformel für Ionen ganz gut gilt. Vom Standpunkt der Platzwechseltheorie aus [vgl. z. B. ⁹⁾] ist τ^* einfach die reziproke Frequenz der Moleküle im Wasser, also etwa 10^{-13} sec. Die mittlere Lebensdauer $\bar{\tau}$ wird sich aus allen Theorien zu 10^{-11} bis 10^{-12} sec ergeben, also ist stets

$$\bar{\tau} \gg \tau^* \quad (3)$$

Daher kann das Ion zusätzlich zur anomalen Beweglichkeit praktisch ohne behindernde Relaxationseffekte Stokesche Wanderung ausführen. Man muß daher, um die Extrabeweglichkeit zu bestimmen, von den gemessenen H^+ - bzw. OH^- -Ionenbeweglichkeiten die Stokeschen Beweglichkeiten des H_3O^+ - bzw. OH^- -Ions abziehen. Diese ist experimentell nicht bestimmbar. Jedoch wird man wahrscheinlich keinen großen Fehler begehen, wenn man statt dessen die Beweglichkeit des Na^+ - bzw. Cl^- -Ions abzieht. Das Resultat ist nicht besonders empfindlich gegen die Wahl des Bezugsions. Es wird daher im folgenden abgekürzt:

$$u^+ = u_{H^+} - u_{Na^+} = u_{HCl} - u_{NaCl} \quad (4a)$$

$$u^- = u_{OH^-} - u_{Cl^-} = u_{NaOH} - u_{NaCl} \quad (4b)$$

u^+ und u^- sind die Extrabeweglichkeiten der beiden Eigenionen des Wassers.

b) Für die Ausrichtung der H_3O^+ -Ionen im Feld (II, 2a) ist ein von Hückel¹¹⁾ diskutierter Relaxationseffekt zu erwarten, da die Zeit für die Ausrichtung nicht klein gegen die mittlere Lebensdauer $\bar{\tau}$ des H_3O^+ -Ions ist (vgl. II, 1).

c) Die Ausrichtung der Wassermoleküle der Umgebung des Ions (II, 2b) kann durch Solvatationseffekte behindert werden.

d) Die Aktivierungsverminderung für Protonensprünge in Feldrichtung (II, 2c) bringt keine Relaxationseffekte für Zeiten mit sich, die größer als die Schwingungsdauer des Protons, also etwa 10^{-14} sec sind¹¹⁾.

4) Inneres Feld

Die Beweglichkeit von Ionen bestimmt man im Prinzip, indem man an einem mit dem Elektrolyten gefüllten Plattenkondensator mit Plattenabstand x die Spannung U anlegt und die Leitfähigkeit mißt.

Wir nennen im folgenden das Feld

$$E = \frac{U}{x} \quad (5)$$

das „äußere Feld“.

¹¹⁾ Es ist wichtig, sich klar zu machen, daß die Oszillationsfrequenz des Protons $\nu_0 \sim 10^{-14}$ und nicht seine Platzwechselzahl diesen Relaxationseffekt bestimmen.

Zur Berechnung der Beweglichkeit aus Modellvorstellungen braucht man das auf die Ladungsträger wirkende Feld F . Der Unterschied zwischen E und F wird bei der Diskussion der Ausrichtung von Dipolen im Felde zu berücksichtigen sein. Bei gewöhnlicher Stokesscher Ionenwanderung ist jedoch das wirksame Feld F gleich E . In folgendem Sinne ist das eine Konsequenz des Energiesatzes. Wenn das Ion (evtl. mit einem Teil seiner Hydrathülle) seinen Platz um eine Strecke wechselt, so nimmt nach dem Platzwechsel die Umgebung des Ions relativ zu Ion und Feldrichtung die gleiche Lage ein wie vorher; das Feld leistet daher, wenn das Ion eine Translationsbewegung ausführt, eine Arbeit am Ion und nicht an seiner Umgebung. Da nach Durchlaufen der ganzen Spannung U die Arbeit eU am Ion geleistet ist, kann das wirksame Feld F nach (5) gleich E gesetzt werden. Anders verhält es sich

a) bei der Ausrichtung von Molekülen (z. B. Dipolen),

b) bei Ladungsverschiebungen innerhalb eines Moleküls oder eines räumlich während des Prozesses festliegenden Molekülassoziates. Hierbei wird von einem äußeren Feld nicht nur am Molekül, sondern auch an seiner Umgebung Arbeit geleistet. Richtet man alle Dipol-Moleküle eines Mediums im elektrischen Feld aus, so gewinnen sie hierbei nicht nur die Summe der Energien ausgerichteter Dipole im Feld, sondern außerdem die Energie ihrer gegenseitigen Wechselwirkung beim Ausrichten.

Während man nämlich mit beliebig kleinen Feldern, also beliebig geringem Energieaufwand, Ionen von einem Teil einer Flüssigkeit in einem anderen transportieren kann, ist die Ausrichtung der Dipol-Moleküle eines Mediums auch ohne Feld mit einer Energiebilanz verbunden.

Daher gilt im letzteren Fall nicht mehr $E = F$. Die Berechnung des Zusammenhanges zwischen E und F bildet die Grundlage der Theorie der Dielektrizitätskonstanten dichter Medien.

Um F zu erhalten, muß man E , das von den Kondensatorplatten herrührt, um dasjenige Feld vergrößern, das sich aus der Wirkung aller umgebenden Dipole auf einen vorgegebenen Dipol ergibt. Haben alle Moleküle im Felde E das gleiche Moment p in Feldrichtung und sind sie isotrop verteilt, so errechnet sich nach Lorentz F zu

$$F = \frac{\epsilon + 2}{3} E. \quad (6)$$

Die Bedingung ist bei Verschiebungspolarisation erfüllt, wenn jedes Molekül nur das vom Feld induzierte Dipolmoment $p = \alpha F$ hat (α = Polarisierbarkeit der Elektronenhülle). Dann ist

$$(\epsilon - 1) E = 4\pi \mathfrak{P} = 4\pi N p \quad (7)$$

und mit (6) und $p = \alpha F$

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} N \alpha. \quad (8)$$

Das ist das für unpolare Flüssigkeiten oft bestätigte Clausius-Mosottische Gesetz.

Bei polaren Flüssigkeiten haben die Moleküle von vornherein ein großes Dipolmoment μ und richten sich im Feld teilweise aus. Jedes Molekül erhält hierdurch

ein mittleres Moment \bar{p} in Feldrichtung. In der älteren Theorie von Debye wird dieses mittlere Moment, das sich aus der statistischen Mechanik zu

$$\bar{p} = \frac{\mu^2 F}{3 k T} \quad (9)$$

ergibt, an Stelle von p in Gl. (7) eingeführt.

Man erhält einen polaren Anteil der Molekularpolarisation, der zu dem wesentlich kleineren Anteil der Verschiebungspolarisation hinzukommt:

$$\frac{\epsilon_{\bar{p}} - 1}{\epsilon_{\bar{p}} + 2} = \frac{4\pi}{3} N \frac{\mu^2}{k T}. \quad (10)$$

Die Werte von μ sind durch Messungen an verdünnten Gasen oder Lösungen bekannt; setzt man $\mu = 1,84 \cdot 10^{-18}$ cgs-Einheiten für Wasser in Gl. (10) ein, so erhält man rechts einen Zahlenwert, der größer als 1 ist, während die linke Seite prinzipiell nicht größer als 1 werden kann. Dann ergibt sich eine Art Curiepunkt, der bei Flüssigkeiten nicht beobachtet wird. Experimentell ist für Wasser von 0°C :

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = 0,97 \quad (\epsilon = 88), \quad \text{von } 100^\circ: \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = 0,95 \quad (\epsilon = 58).$$

Der Wert von $\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2}$ wäre also fast 1 (der Curiepunkt wäre fast erreicht), und ϵ variiert sehr stark mit der Größe $\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2}$.

Die Schwierigkeit, die sich daraus ergibt, daß die rechte Seite von (10) größer als 1 wird, suchen Bernal und Fowler⁴⁾ dadurch zu umgehen, daß sie annehmen, es könne sich wegen der Rotationsbehinderung im Wasser jeweils nur ein Bruchteil β der Moleküle ausrichten, so daß sich aus (10) ergibt:

$$\frac{\epsilon_{\bar{p}} - 1}{\epsilon_{\bar{p}} + 2} = \frac{4\pi}{3} N \frac{\mu^2 \beta}{k T}. \quad (11)$$

Der Faktor β soll „zufällig“ eine solche Funktion von T sein, daß ϵ den experimentell beobachteten Temperaturverlauf hat, also fast proportional mit T ansteigen und einen numerischen Wert haben, der

$$\sim \left(\frac{4\pi}{3} N \frac{\mu^2}{k T} \right)^{-1}$$

ist. Ferner dürfte β nicht wesentlich durch Struktureinflüsse verändert werden, wie man sie durch Lösungszusätze oder Druck hervorrufen kann, da sonst ϵ im Gegensatz zu den experimentellen Erfahrungen hierdurch sehr stark verändert werden würde. Auch diese Annahme der Konstanz von β ist sehr unbefriedigend.

Die Schwierigkeit hinsichtlich der Temperaturabhängigkeit behebt die Theorie der behinderten Rotationen von Debye¹²⁾. Sie behandelt die Flüssigkeit als quaskristallines Gitter ohne die Möglichkeit spontaner Wechsel in der Orientierung der Moleküle, die eine Änderung der Richtung ihres Dipolmomentes zur Folge haben. Ausrichtung im Felde heißt nun Ausrichtung der Mittellage, um die die Dipole schwingen, in Feldrichtung. Diese Ausrichtung ist in erster Näherung nur abhängig von der Festigkeit der Ruhelage und hängt nur wenig von der Temperatur

¹²⁾ Debye, Physik. Z. 36, 100, 193 (1935).

im Sinne einer Abnahme der Ausrichtung durch die thermischen Schwingungen um die Ruhelage ab. Da die Rechnung wieder auf dem Lorentz-Feld (6) beruht, wird die geringe Temperaturabhängigkeit von $\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2}$ richtig erklärt, nicht aber die Unempfindlichkeit gegen Struktureinflüsse, z. B. durch Lösungszusätze [vgl.¹³⁾]. Diese Schwierigkeit behebt die Theorie von Onsager¹⁴⁾, der folgender Gedankengang zugrunde liegt:

Bei Dipolen ist die Mittelung unzulässig, nach der das mittlere Dipolmoment in Feldrichtung \bar{p} aus Gl. (9) an Stelle des Dipolmomentes p in Gl. (8) eingesetzt wird; denn das wahre Dipolmoment μ ist seinem Betrag nach im allgemeinen viel größer als \bar{p} und hat beliebige Orientierungsrichtung. Dadurch wird der Ausdruck für F aus Gl. (6) falsch.

Onsager mittelt stattdessen nur noch über die Umgebung des vorgegebenen Dipols, dessen Ausrichtung zu berechnen ist, d. h. er betrachtet sie als kontinuierliches Medium der Dielektrizitätskonstante ϵ , den Dipol selbst hingegen in beliebiger Orientierung.

Auf den Dipol wirken nun zwei Feldanteile:

a) Das Reaktionsfeld, das der Dipol durch Polarisation des umgebenden Mediums hervorruft. Es ist stets parallel zum Dipolmoment und sucht dieses durch Verschiebungspolarisation zu vergrößern. Es orientiert jedoch nicht und hat daher für unsere Betrachtungen kein besonderes Interesse.

b) Das Feld am Ort des Dipols ohne dessen Anwesenheit, d. h. in einer leeren Kugel, die in ein Medium der Dielektrizitätskonstanten ϵ eingebettet ist. Es ergibt sich aus der Elektrostatik zu

$$F = \frac{3\epsilon}{2\epsilon + 1} E \approx 1,5 E \quad \text{für große } \epsilon. \quad (12)$$

Ist das Loch nicht rund, sondern langgestreckt, parallel zu E , so ist $E < F < 1,5 E$.

Allein dieser Feldanteil richtet den Dipol aus. Mit (12), (9) und (7) erhält man

$$\epsilon - 1 = 2\pi \frac{N\mu^2}{kT}. \quad (13)$$

In Wirklichkeit nimmt ϵ von Wasser stärker als mit $1/T$ ab. Onsagers Theorie mit Berücksichtigung der Verschiebungspolarisation ergibt für ϵ von Wasser bei 18° den Wert 31 gegenüber einem experimentellen Wert von 81. Wir wollen vermuten, daß sich diese Diskrepanz im wesentlichen auf die hier nicht berücksichtigten Assoziationsverhältnisse zurückführen läßt, daß also der Wert von $F = 1,5 E$ wesentlich zuverlässiger ist, als der damit nach (13) errechnete Wert von ϵ .

Wir werden daher im folgenden auf Onsagers Überlegungen aufbauen und für die Ausrichtung von Molekülen das Feld $F = 1,5 E$ (vgl. 12) verwenden. Bei Verschiebung von Ladungen innerhalb eines festliegenden Molekülassociates, z. B.



die durch ein Feld E begünstigt werden, wirkt bei runden Assoziaten nach der gleichen Überlegung wie der von Onsager das Feld $F = 1,5 E$. Im skizzierten

¹³⁾ Mecke, Z. Elektrochem. 52, 269 (1948).

¹⁴⁾ Onsager, J. Amer. chem. Soc. 58, 1486 (1936).

Falle ist das Assoziat länglich, die Längsachse in Feldrichtung, und daher ist

$$E < F < 1,5 E.$$

Bei dem skizzierten Übergang wird das Proton um eine Strecke b verschoben, ferner Elektronen der Hülle in entgegengesetzter Richtung um die Strecke c (vgl. II, 5); daher begünstigt das Feld F den Übergang, indem es die Arbeit

$$\Delta q = e d F \quad (14)$$

mit

$$d = b + c \quad (15)$$

leistet.

Ist zu dem Übergang eine Aktivierungsenergie nötig, so kann man den Potentialverlauf für das Proton formal durch einen Aktivierungsberg darstellen, der bei Sprüngen in Feldrichtung erniedrigt wird. Wegen der Symmetrie des Überganges hat das Feld beim Erreichen des Berges gerade die Arbeit $\Delta q/2$ geleistet, die nötige Aktivierung wird also um

$$\frac{\Delta q}{2} = \frac{e d F}{2} \quad (16)$$

bei Sprüngen in Feldrichtung erniedrigt.

Hierdurch wird die Sprungwahrscheinlichkeit eines Protons in Feldrichtung und die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des überschüssigen Protons am Ende des Assoziates gegenüber dem Durchschnittswert erhöht.

5) Zusammenhang zwischen Diffusion und Ionenbeweglichkeit

Für den Zusammenhang zwischen Diffusionskonstante und Ionenbeweglichkeit gilt gewöhnlich die Nernstsche Formel

$$u = D \frac{e}{k T}. \quad (17)$$

Man kann sie aus der hydrodynamischen Theorie der Ionenreibung herleiten; unseren Verhältnissen ist das Platzwechselmodell besser angepaßt. [Vgl. für das Folgende⁹⁾]. Führt ein Teilchen j Platzwechsel pro sec um die Strecke l aus, so ist

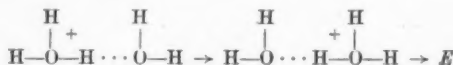
$$D = \frac{1}{6} j l^2. \quad (18)$$

Handelt es sich um einen aktivierten Prozeß, so ist

$$j = j_0 e^{-\frac{u}{k T}}, \quad (19)$$

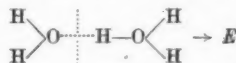
wobei der „Stoßfaktor“ j_0 gewöhnlich als mit der Schwingungsfrequenz der Teilchen um ihre Ruhelage zusammenhängend angesehen wird.

Bei dem Modell für Protonenübergang



kann sowohl die Übergangswahrscheinlichkeit des Protons über die durch Punkte angedeutete Brücke, als auch die Wahrscheinlichkeit für die Bildung und Dissoziation einer solchen Brücke die Geschwindigkeit des Ladungstransportes bestimmen.

Der Einfluß der Aktivierungsverminderung bei Ladungsübergängen in Feldrichtung ist jedoch in beiden Fällen der gleiche. Im ersten Fall verursacht die Erniedrigung der Aktivierung Gl. (16) eine Erhöhung der Sprungwahrscheinlichkeit in Feldrichtung, im zweiten Fall befindet sich das Überschußproton, z. B. bei der Dissoziation der Brücke



bevorzugt am Feldende.

In beiden Fällen gibt es pro sec im linearen Fall

$$(j_+ - j_-) = \frac{1}{2} j_0 \left(e^{-\frac{eFd}{kT}} - e^{-\frac{eFd}{kT}} \right) = \frac{eFd}{2kT} j_0 \quad (20)$$

Ladungsverschiebungen mehr in als gegen die Feldrichtung. d ist nach (15) die Strecke, auf der das Feld F Arbeit leistet. Im allgemeinen räumlichen Fall steht für Fd die Größe $F_x d_x = Fd \cos^2 \vartheta = \frac{1}{3} Fd$.

Die Beweglichkeit wird damit

$$u = \frac{1}{3} (j_+ - j_-) \frac{l}{E}$$

und mit (20):

$$u = \frac{1}{6} \frac{e l^2}{k T} \alpha j_0 e^{-\frac{eFd}{kT}} \quad (21)$$

mit

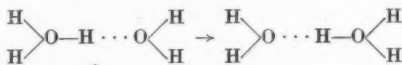
$$\alpha = \frac{dF}{lE} \quad (22)$$

Aus (18), (19) und (22) erhält man

$$u = \alpha D \frac{e}{k T} \quad (23)$$

Bei hydrodynamischer Ionenwanderung (vgl. II, 4) ist $d = l$ und $E = F$, also $\alpha = 1$ und damit die Nernstsche Gleichung (17) erfüllt.

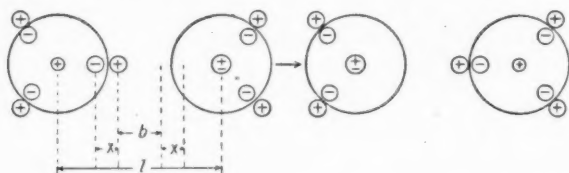
Bei dem Modell für Protonenübergänge



ist nach der Betrachtung in (II, 4) F etwa $1,5 E$ (bzw. wegen der länglichen Gestalt des Assoziates wohl etwas kleiner).

Wir schätzen nun die Größe d Gl. (15), die die gesamte Ladungsverschiebung mißt, für den Protonenübergang als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ab. Der Protonenübergang muß mit einer Veränderung der Elektronenkonfiguration verbunden sein; die Auffassung, daß ein drittes Proton einfach an der Schale eines H_2O -Moleküls liegt, ohne seine Elektronenkonfiguration zu ändern (vgl. Hückel¹⁰)) ist wegen der starken elektrostatischen Wechselwirkung sicher nicht richtig. Es

wird vielmehr vor den beiden anderen Protonen nicht ausgezeichnet sein. Man hat zu erwarten, daß die Abstände der Protonen vom Sauerstoffkern wegen der starken elektrostatischen Abstoßung der ersteren etwas größer als beim H_2O -Molekül sind; jedoch wird man keinen allzu großen Fehler mit der Annahme machen, daß die Bindungsmomente der OH-Gruppen beim H_3O^+ -Ion etwa die gleichen sind wie bei H_2O , also etwa $1,54 \cdot 10^{-18}$ cgs. Das entspricht dem Dipolmoment zweier entgegengesetzt gleicher Elementarladungen im Abstand $x = 0,3 \text{ \AA}$. Die gesamten Ladungsverschiebungen beim Übergang des Protons lassen sich dann folgendermaßen schematisch darstellen:



Der gesamte vom Feld F begünstigte Ladungstransport setzt sich danach zusammen aus

a) dem Übergang des Protons über die Brücke, Strecke $b = 0,8 \text{ \AA}$,

b) der Verschiebungen der Elektronen um $(l - 2x - b)$ in entgegengesetzter Richtung.

Damit wird

$$d = l - 2x. \quad (24)$$

Mit $l = 2,76 \text{ \AA}$, $x = 0,3 \text{ \AA}$ ist $d = 2,16 \text{ \AA}$. Die so abgeschätzte Größe $\alpha = \frac{Fd}{E\ell} \sim 1,5 \cdot \frac{2,16}{2,76} = 1,17$ ist also etwas größer als 1. Vermutlich ist sie das auch in Wirklichkeit. Daher ist nach (23) eine etwas kleinere Diffusionskonstante D als nach der bei gewöhnlichen Ionen geltenden einfacheren Nernst-schen Beziehung (17) zu erwarten.

Die Realität dieser Abweichung soll im folgenden aus experimentellen Daten gezeigt werden. [Vgl. für das folgende Eucken¹⁸⁾.]

Direkt wird im allgemeinen nur die Diffusionskonstante von Elektrolyten in Wasser gemessen, z. B. HCl . Wegen der Erhaltung der Ladung müssen beide Ionenarten gleich schnell diffundieren. Hierbei entsteht ein elektrisches Feld E_d , das die schnellen H^+ -Ionen zu bremsen, die langsamen Cl^- -Ionen zu beschleunigen sucht. Beim Cl^- -Ion gilt die Gl. (17).

$$u_- = D_- \frac{e}{kT}. \quad (25a)$$

Beim H^+ -Ion gilt, wenn wir den geringen normalen Bewegungsanteil außer acht lassen, Gl. (23):

$$u_+ = \alpha D_+ \frac{e}{kT}. \quad (25b)$$

¹⁸⁾ Eucken, Lehrb. d. chem. Physik Bd. II, 2.

Für die Diffusionsgeschwindigkeiten gilt mit Berücksichtigung des Feldes E_A (mit $\gamma = \frac{1}{c} \frac{dc}{dx}$; c = Konzentration):

$$w_{\pm} = -D_{\pm} \gamma \mp u_{\pm} E_A, \quad (26)$$

also mit (25)

$$w_+ = -u_+ \left(\frac{k T \gamma}{\alpha} - e E_A \right) \quad (27a)$$

$$w_- = -u_- (k T \gamma + e E_A). \quad (27b)$$

Aus $w_+ = w_- = w$ kann E_A eliminiert werden.

Man erhält

$$D = \left(1 + \frac{1}{\alpha} \right) \frac{k T}{e} \frac{u_+ u_-}{u_+ + u_-}, \quad (28a)$$

während die Beziehung bei gewöhnlichen Ionen ($\alpha = 1$) lautet

$$D = \frac{2 k T}{e} \frac{u_+ u_-}{u_+ + u_-}. \quad (28b)$$

Experimentell findet man die in Tabelle 1 wiedergegebenen Werte von D . Ihnen sind die nach (28b) berechneten Werte D zur Seite gestellt.

Tabelle 1
Gemessene und mit (28b) berechnete Diffusionskonstanten

Stoff	D beob.	D ber.	Abweichung %	$T^\circ C$	Literatur
NaCl	1,170	1,173	+0,3	18°	¹⁷⁾
KCl	1,466	1,460	-0,4	18°	¹⁷⁾
LiCl	1,000	0,994	-0,6	18°	¹⁷⁾
KJ	1,460	1,467	+0,5	18°	¹⁷⁾
HCl	2,324	2,431	+3,8	18°	¹⁷⁾
KOH	1,903	2,109	+10,8	18°	¹⁷⁾
NaOH	1,432	1,557	+8,8	18°	¹⁷⁾
HCl	3,135	3,335	+6	25°	¹⁸⁾
H ₂ SO ₄	2,88	2,55	+12	25°	¹⁸⁾

Die Abweichungen von $D_{\text{beob.}}$ und $D_{\text{ber.}}$ bei den Elektrolyten mit Extrabeweglichkeit sind systematisch positiv und um einen Faktor 10 größer als bei den anderen. Sie beruhen daher wahrscheinlich nicht auf Meßfehlern, sondern auf der beim anomalen Wanderungsmechanismus erwarteten Abweichung des Wertes α von 1, also dem Unterschied von Gl. (28a) und (28b). Man erhält $\alpha = Fd/El \sim 1,1$ bis 1,2. Die Werte im Öholm sind insofern unsicher, als sie nicht auf unendliche Verdünnung extrapoliert sind. In neuerer Zeit haben Sitte und Daniels*) die Diffusionskonstante von Salzen gemessen und auf unendliche Verdünnung extrapoliert. Hierbei ergab sich wieder gute Übereinstimmung mit der Nernstschen Formel.

¹⁶⁾ Eyring, J. chem. Physics 4, 283 (1936); sowie Glasstone, Laidler, Eyring, Theory of rate processes, 1941.

¹⁷⁾ Öholm, Z. phys. chem. 50, 309 (1904).

¹⁸⁾ James, Hollinghead, Gordon, J. chem. Physics 7, 89, 963 (1939).

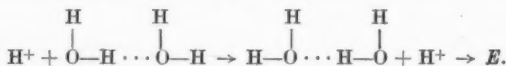
*) Sitte u. Daniels, Z. physik. Chem. A 182, 295 (1938).

Die beiden in die Tabelle aufgenommenen Werte von James usw.¹⁹⁾ für Säuren, die 1939 gemessen und auf unendliche Verdünnung extrapoliert sind, zeigen jedoch erneut die Abweichung von der Nernstschen Gleichung. Diese Übereinstimmung mit den am Anfang dieses Absatzes ausgesprochenen Erwartungen ist ein Argument für die Anwendbarkeit des Onsagerschen Feldes für die Extrabeweglichkeit Gl. (12) und spricht jedenfalls gegen die Anwendbarkeit des Lorentz-Feldes Gl. (6).

Wir konstatieren also: Der Zusammenhang zwischen Ionenbeweglichkeit und Diffusion zeigt deutlich eine Abweichung vom Nernstschen Gesetz Gl. (17). Sie ist von der erwarteten Größenordnung von 10 bis 20%. Dies ist eine wichtige Bestätigung unserer Überlegungen betreffend den geschwindigkeitsbestimmenden Elementarprozeß. Die Abweichung ist jedoch so gering, daß es sich bei der im folgenden (Abschn. V) auseinandergesetzten eigenen Theorie als ausreichend erweist, $El = Fd$, d. h. $\alpha = 1$ zu setzen. Dies werden wir der Einfachheit halber stets tun.

6) Unmöglichkeit der Extraleitfähigkeit im idealen Kristallgitter (Reorientierungsprobleme)

In der Flüssigkeit sind viele kleinere Assoziatvorhanden, über die hinweg Protonenleitfähigkeit erfolgen kann. Die Assoziatvorhanden, wenn bevorzugte Sprünge in Feldrichtung erfolgen, durch diese Sprünge desorientiert



Bei niedrigeren Konzentrationen der H^+ -Ionen wird die Reorientierung jedoch schnell genug vor sich gehen, um die nachfolgenden H^+ -Ionen nicht zu behindern. In einer 0,1 n-Lösung fällt z. B. auf 500 H_2O -Moleküle ein H^+ -Ion. Also hat jedes H_2O -Molekül im Mittel die 500fache Sprungzeit eines Protons von H_3O^+ zur Reorientierung zur Verfügung, wenn es die Protonenleitfähigkeit nicht blockieren soll. Diese Zeit ist etwa 10^{-8} bis 10^{-9} sec und reicht für die Reorientierung in Flüssigkeiten sicher aus, wie wir aus dielektrischen Relaxationszeiten kleiner Moleküle wissen.

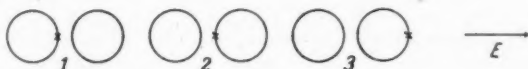
Andere Verhältnisse liegen in Kristallgittern bei niedrigen Temperaturen vor. Hier hat man es gewissermaßen mit einem einzigen, sehr großen Assoziat zu tun, d. h. es wird im allgemeinen möglich sein, zu einem festen Zeitpunkt von jeder Stelle nach jeder Stelle des Kristallgitters auf dem Wege über H-Brücken zu gelangen. Hier spielt das Problem der Bildungsgeschwindigkeit von H-Brücken keine Rolle, denn es ist ein festes Brückensystem vorhanden. Hingegen müßte die Desorientierung des ganzen Gitters, die eingetreten wäre, wenn jede Brücke von einem Proton (in Feldrichtung) durchlaufen wäre, rückgängig gemacht sein, um weitere Protonenübergänge zu ermöglichen. Bei niedrigen Temperaturen sind die Orientierungen wohl so starr, daß diese Reorientierung nicht mehr möglich ist.

III. Diskussion früherer Lösungsversuche

1) Theorie von Hückel¹⁰⁾

Der erste Versuch einer quantitativen Darstellung der Extrabeweglichkeit u^+ stammt von Hückel. Er legt seiner Theorie folgende Modellvorstellung zugrunde:

Das H_3O^+ -Ion besteht aus einem H_2O -Molekül, an dessen Rand im Abstand b vom Mittelpunkt ein mit den zwei anderen H-Atomen nicht gleichberechtigtes, sprunghaftes Proton sitzt, das bei hinreichender thermischer Aktivierung q auf ein benachbartes Molekül überspringen kann. Ein elektrisches Feld sucht die Ionen so auszurichten, daß das Proton bevorzugt in Feldrichtung springt. Der Leitungsmechanismus läßt sich also folgendermaßen schematisieren:



Hückel berücksichtigt von den in II, 2 genannten drei möglichen Ursachen für eine Bevorzugung der Feldrichtung als Sprungrichtung nur den Fall a) der Ausrichtung des Ions. Er nimmt für den Potentialverlauf des Protons ein Potential der in Abb. 1 skizzierten Gestalt an.

Aus der statistischen Mechanik erhält er für die mittlere Übergangszeit

$$\tau = \sqrt{\frac{2\pi m}{kT}} \int_1^2 e^{\frac{q-\psi(x)}{kT}} dx, \quad (29a)$$

also für $q \gg kT$:

$$\tau = \sqrt{\frac{2\pi m}{kT}} l' e^{\frac{q}{kT}} \quad (29b)$$

und für $q \ll kT$:

$$\tau = \sqrt{\frac{2\pi m}{kT}} l. \quad (29c)$$

Für das ausrichtende Feld verwendet Hückel das Lorentz-Feld

$$F = \frac{\varepsilon + 2}{3} E \approx 30 E. \quad (6)$$

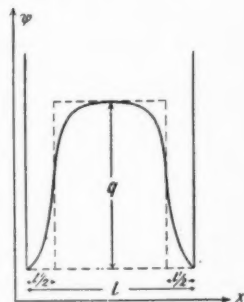
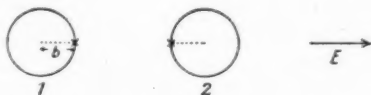


Abb. 1. Potential für das Proton nach Hückel

Damit läuft die Rechnung Hückels auf folgendes hinaus:

Wenn es für die Ionen nur zwei Lagen im elektrischen Feld gibt:



so unterscheiden sie sich durch ihre Wahrscheinlichkeit

$$\begin{aligned} w_+ &= \frac{1}{2} e^{\frac{eFb}{kT}} \quad \text{und} \quad w_- = \frac{1}{2} e^{-\frac{eFb}{kT}} \\ w_+ - w_- &= \frac{eFb}{kT} = \frac{\varepsilon + 2}{3} \frac{eEb}{kT} \end{aligned} \quad (30)$$

Springt das Proton $1/2$ mal pro sec auf ein anderes H_2O -Molekül über und hat das „neue“ H_3O^+ -Ion genügend Zeit zum Ausrichten bis zum nächsten Sprung, so ist

die Ionengeschwindigkeit

$$v = (w_+ - w_-) \cdot \frac{l}{\tau} \quad (31)$$

Die Zeit zur Ausrichtung des Ions ergibt sich hydrodynamisch zu

$$\Theta = \frac{8\pi a^3 \eta}{kT} \quad (a = \text{Molekelradius}). \quad (32)$$

Gleichung (31) gilt also für $\Theta \ll \tau$. Ist hingegen $\Theta \gg \tau$, so ist die Ausrichtung geschwindigkeitsbestimmend; die Zeit, die das Ion zum Durchlaufen der Strecke l braucht, entspricht der Zeit Θ für die volle Ausrichtung (um 180°), es müßte in Gl. (31) also Θ an die Stelle von τ treten. Im allgemeinen Fall steht $\tau + \Theta$ an Stelle von τ in Gl. (31). Die Berücksichtigung der räumlichen Verhältnisse ergibt nach der ausführlichen Rechnung Hückels den Faktor $1/2$ und man erhält für die Extrabeweglichkeit

$$u^+ = \frac{1}{2} \frac{\epsilon + \frac{2}{3} e b l}{kT} \frac{1}{\tau + \Theta} \quad (33)$$

Mit $b = 1,3 \text{ \AA}$, $l = 3 \text{ \AA}$ und den experimentellen Werten von u^+ und ϵ erhält man bei 0° für $\tau + \Theta$ den Wert $1,2 \cdot 10^{-10} \text{ sec}$; Θ ist nach Gl. (32) etwa $0,6 \cdot 10^{-1} \text{ sec}$, also von der gleichen Größenordnung wie τ .

Gemäß Gl. (29b) ist eine exponentielle Temperaturabhängigkeit von $\tau \sqrt{T}$ zu erwarten:

$$\log \tau \sqrt{T} = \frac{q}{kT} + \text{const.} \quad (34)$$

Es zeigt sich, daß die aus Gl. (33) errechnete Zeit τ die Gl. (34) in keiner Weise erfüllt. Dies kann nicht auf die Unsicherheit der auf die Bedingung $q \gg kT$ aufgebauten Gl. (29b) zurückgeführt werden. Bei Hückel macht sich dies nicht in so starkem Maße bemerkbar wie in den im folgenden angestellten Überlegungen, da Hückel nur den Temperaturbereich zwischen 0 und 156°C betrachtet. Jedoch sind auch in diesem Bereich schon auffallend große Abweichungen vorhanden, denn u^+ durchläuft bei 150° ein Maximum, das die Beziehung (33) nicht darstellt.

Hückel schließt aus dem Anstieg von $\log \tau \sqrt{T}$ aus Gl. (34) bei 0° auf $q = 3000 \text{ cal/Mol}$, so daß die Bedingung $q \gg kT$ [Gl. (29b)] gut erfüllt wäre. Bei 300°C hätte er auf diese Weise allerdings eine viel kleinere Aktivierungsenergie erhalten. Die Formel stellt also den Temperaturverlauf nicht dar.

Kritik der Theorie: a) Der Grundgedanke, die Extraleitfähigkeit auf Protonenübergänge zwischen Molekülen zurückzuführen, ist plausibel. b) Der Ansatz (29b) für einen aktivierten Übergang des Protons entspricht den allgemeinen reaktionskinetischen Erfahrungen. c) Das Modell von Hückel ist jedoch sehr unbefriedigend, da in Wirklichkeit die drei Protonen am $(\text{H}_3\text{O})^+$ -Ion gleichberechtigt sind. Daher kann jeweils ein anderes Proton abspringen als aufspringen, und der Ausrichteffekt des Ions ist wesentlich geringer als bei Hückel (vgl. II, 2a). Man könnte dies formal durch eine Verkleinerung von b in Gl. (30) und (33) berücksichtigen: d) Das wirksame Feld ist, wie in (II, 4) besprochen, wahrscheinlich nicht $\frac{\epsilon + 2}{3} E$,

sondern etwa $\frac{3\epsilon}{2\epsilon + 1} E = 1,5 E$, also bei 0° zwanzigmal kleiner. Um die experi-

mentelle Beweglichkeit wiedergeben zu können, müßte dann $(\tau + \Theta)$ aus Gl. (33) mindestens (vgl. c) zwanzigmal so klein sein, wie in der ursprünglichen Rechnung Hückels. Da für die Sprungzeit τ keine theoretische Berechnung vorliegt, könnte sie wesentlich kleiner sein, als sie von Hückel angesetzt wurde. Für die Zeit der Orientierung Θ gilt das nicht; wohl ist nach allgemeinen Erfahrungen die Zähigkeit und damit wegen Gl. (32) die Zeit Θ für mikroskopische Vorgänge kleiner als für makroskopische, jedoch höchstens um einen Faktor 1 bis 3 und nicht 20. Rechnet man also mit Onsagers Feld [Gl. (12)], so würde wegen der Relaxation der Ausrichtung diese allein nicht für die Extrabeweglichkeit verantwortlich gemacht werden. e) Die Argumentation in d) beruht auf der Anwendbarkeit des Onsager-Feldes. Es sei noch gezeigt, daß das Lorentz-Feld Gl. (6) im Gegensatz zu der in (II, 5) angegebenen Verknüpfung zwischen Ionenbeweglichkeit und Diffusion steht. Hierauf wurde u. a. von Wulff und Hartmann (vgl. III, 5) hingewiesen.

Nach den Rechnungen von Wulff und Hartmann und einfacher, aber weniger streng, nach unseren Betrachtungen in (II, 5) folgt, daß gelten soll [Gln. (22, 23)]:

$$D^+ = \frac{kT}{e} u^+ \frac{lE}{a^2}.$$

d ist die gesamte Ladungsverschiebung bei dem Prozeß, also hier in der Hückelschen Theorie wäre bei Ausrichtung des Ions $2b = 2,6 \text{ \AA}$. Das Lorentzfeld ist $\frac{e+2}{3} E \simeq 30 E$, $l \simeq 3 \text{ \AA}$, also wäre

$$D^+ \simeq \frac{1}{25} \frac{kT}{e} u^+,$$

während (vgl. II, 5) experimentell

$$D^+ \simeq \frac{kT}{e} u^+.$$

Man erhält also aus der Formel von Hückel mit Lorentz-Feld einen 25mal zu kleinen Wert für die Diffusionskonstante. f) Daß die Temperaturabhängigkeit von u^+ nicht richtig dargestellt wird, wurde bereits erwähnt. g) Der postulierte Relaxationseffekt der Ausrichtung (Θ) wurde von Zahn¹⁹⁾ durch Leitfähigkeitsmessungen mit Frequenzen der Größenordnung $1/\Theta$ (Zentimeterwellen) nicht gefunden. Das ist jedoch aus den in d) besprochenen Gründen kein starkes Argument gegen die Theorie. h) Hückel berücksichtigt nicht die Verminderung der Aktivierungsenergie q bei Protonenübergängen in Feldrichtung gemäß (II, 2c). Wir sahen dort und in II, 5, daß dieser Effekt viel größer sein dürfte als die von Hückel berücksichtigte Ausrichtung des Ions, sofern das OH_2^+ -Ion drei gleichberechtigte Protonen enthält [vgl. b)]. i) Für die eigenartige Druckabhängigkeit und die verschiedene Extrabeweglichkeit des H^+ - und OH^- -Ions werden keine Gründe angegeben. k) Das bei 18° und 25° experimentell gefundene Verhältnis der Extrabeweglichkeit von H^+ -Ion zu D^+ -Ion wird mit Hückels Formel bei gleichem q für H^+ - und D^+ -Ion richtig dargestellt, wenn $\Theta \ll \tau$ ist; denn τ ist \sqrt{m} proportional [Gl. (30)]; das Verhältnis wäre also $\sqrt{2}$, was mit dem experimentellen Wert 1,43 gut übereinstimmt.

¹⁹⁾ Zahn, Z. Physik 58, 470 (1929).

2) Theorie von Bernal und Fowler⁴⁾

Bernal und Fowler diskutieren erstmalig die Extraleitfähigkeit im Zusammenhang mit Strukturproblemen des Wassers. Sie berechnen die Wahrscheinlichkeit für Protonenübergänge über eine Potentialschwelle durch Tunneleffekt, also einen Effekt, der nicht explizit von der Temperatur abhängt. Hier tritt an Stelle des Vorzugsfaktors [Gl. (30)]

$$w_+ - w_- = \frac{e F b}{k T} \text{ der Faktor } w_+ - w_- = \frac{e F s}{B}, \quad (35)$$

wobei s die Dicke und B die (energetische) Höhe der Potentialschwelle ist.

Bernal und Fowler erhalten

$$u^+ = \frac{j l e F s}{6 B}. \quad (36)$$

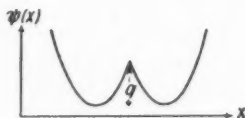
Sie verwenden für F das Lorentz-Feld $\frac{\epsilon + 2}{3} E$, setzen $B = 0,75 \text{ e-Volt} = 18 \text{ kcal/Mol}$ und $s = 0,6 \text{ \AA}$. Man muß $j = 2,5 \cdot 10^{12} \text{ sec}^{-1}$ setzen, um das experimentelle u^+ bei 18° zu erhalten. Bernal und Fowler suchen mit schwer nachprüfbar Parametern zu zeigen, daß dieses j der zu erwartenden Übergangswahrscheinlichkeit des Protons über die Potentialschwelle entspricht und schließen daraus, daß dieser Protonenübergang der geschwindigkeitsbestimmende Prozeß ist, während Gelegenheiten zu Protonenübergängen überall vorhanden sind. Dies ist in Übereinstimmung mit ihrer Theorie der quasikristallinen Struktur des Wassers; denn bei freier Rotation würde nur ein kleiner Bruchteil der Moleküle so orientiert sein, daß Sprunggelegenheiten für Protonen vorhanden wären.

Die Zunahme von u^+ mit der Temperatur T (in der Formel hängt u^+ nur über ϵ von T ab und nimmt mit steigender Temperatur ab) erklären Bernal und Fowler durch das Auftreten angeregter Zustände und dadurch, „daß bei höheren Temperaturen ein Teil der Moleküle ungewöhnlich nahe beieinander sein könnte“. Ein Versuch einer quantitativen Formulierung wird nicht unternommen.

Mit den verwendeten Parametern ergibt sich für das Verhältnis der Extraleitfähigkeit von H^+ zu D^+ der Wert 20 gegenüber experimentell 1,43. Das besagt zwar nicht viel, da die Modellparameter sehr unsicher sind. Auch wenn man das Lorentz-Feld durch das Onsager-Feld ersetzen würde, würde man an den Grundzügen der Theorie nicht viel ändern. Sie gibt weder den Verlauf der Extrabeweglichkeit mit der Temperatur noch die anderen in II, 1 (c bis h) genannten experimentellen Erfahrungen quantitativ wieder.

3) Theorie von Wannier²⁰⁾

Wannier versucht, von Hückels Vorstellungen ausgehend, eine Darstellung der Temperaturabhängigkeit von u^+ zu gewinnen. Er verwendet ein OH—O-Potential der Gestalt:



²⁰⁾ Wannier, Ann. Physik. (5) 24, 545 (1938).

zusammengesetzt aus zwei Parabelstücken, und berechnet die Übergangswahrscheinlichkeit quantenmechanisch. Er verwendet das Lorentz-Feld, Hückels Relaxationsansatz für den Ausrichtmechanismus, die Vorstellung eines einzelnen „Favoritprotons“ (wie Hückel) und gewinnt einen impliziten Ausdruck für die Beweglichkeit, der die Temperaturabhängigkeit bei niedrigen Temperaturen bei geeigneter Verfügung über die Modellparameter richtig darstellt. Bei höheren Temperaturen wird der Ausdruck sehr ungenau.

Einer der Modellparameter, die Sprungweglänge des Protons, ergibt sich zu 0,34 Å, während die Rechnung auf der Voraussetzung eines Proton-Sauerstoffkern-Abstandes von 1 Å beruht. Da der O—O-Abstand etwa 2,8 Å ist, hätte man statt dessen 0,8 Å für die Brückenlänge zu erwarten. Für die Theorie gelten die bei der Besprechung der Hückelschen Theorie gemachten Diskussionsbemerkungen.

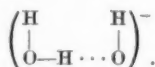
4) Die Arbeit von Huggins⁷⁾

Diese und die folgende Arbeit zeichnen sich dadurch aus, daß sie die Struktur des Wassers ganz in den Vordergrund der Betrachtungen rücken.

Huggins weist auf die Wasserstoffbrücken im Wasser hin, die für alle seine Eigenschaften eine wesentliche Rolle spielen. Viele — bei Huggins fast alle — H-Atome im Wasser liegen in einer Brücke $O \cdots H-O$, was durch die Koordinationszahl 4 des Sauerstoffes ermöglicht wird. Für das „ H^+ -Ion“ wird die Gestalt angenommen:



entsprechend für das OH^- -Ion z. B.:



Nach Rechnungen von Huggins, die auf der Annahme eines modifizierten Morsepotentials für das Proton in der Brücke beruhen, dessen Parameter spektroskopischen Daten entnommen sind, gibt es für das Proton zwischen zwei H_2O -Molekülen bei einem O—O-Abstand von 2,75 Å an beiden H_2O -Molekülen Ruhelagen, die durch einen Potentialberg von 2400 cal/Mol voneinander getrennt sind. Die Höhe des Aktivierungsberges ist nach Huggins sehr empfindlich gegen die Variation des O—O-Abstandes und verschwindet bei einem Abstand von 2,65 Å. Huggins vermutet, daß der Abstand beim $(H_5O_2)^+$ -Ion so klein ist, daß kein Aktivierungsberg mehr vorhanden ist und das Proton in der Brücke nicht bevorzugt an das eine oder andere Sauerstoffatom gebunden ist. Die Extrabeweglichkeit käme durch Übergänge zustande, wie z. B.:



Die allgemeinen spektroskopischen Erfahrungen sprechen jedoch dafür, daß Huggins Ansatz für das Potential zu niedrige Werte für den Aktivierungsberg ergibt^{21) 22)}.

²¹⁾ Hulburt u. Hirschfelder, J. chem. Physics 9, 61 (1941).

²²⁾ Wirtz, „Die Wasserstoffbindung“. Wolfenbütteler Verlagsges. Im Druck.

Bleibt ein Aktivierungsberg bestehen, so ist an Protonenübergänge



zu denken, wie wir sie in (II, 5) betrachteten. Beim $(\text{OH})^-$ -Ion besteht sehr wahrscheinlich ein Aktivierungsberg für den Übergang:



Hier ist insbesondere die Erhöhung des Aktivierungsberges durch das Coulombpotential zu berücksichtigen, da hier das Proton in der Brücke zwischen negativ geladenen und nicht, wie beim H^+ -Übergang, zwischen neutralen Resten springt. Im Prinzip gäbe es in diesem Zusammenhang wohl noch eine Reihe weiterer Effekte, die berücksichtigt werden müßten. Die skizzierten Übergänge erfordern eine geringere Aktivierung in Feldrichtung als gegen die Feldrichtung; hierdurch kommt eine Extraleitfähigkeit zustande.

Wenn das Modell von Huggins auch nicht ohne weiteres eine quantitative Theorie ergibt, so entspricht es doch am besten unseren heutigen Vorstellungen von der Bedeutung von Wasserstoffbrücken für die Extraleitfähigkeit.

5) Theorie von Wulff und Hartmann²³⁾

Wie bereits in (III, 1) angeführt, weisen Wulff und Hartmann darauf hin, daß Hückels Theorie einen falschen Zusammenhang zwischen Ionenbeweglichkeit und Diffusion ergibt, nämlich eine im wesentlichen um den Faktor $\frac{\epsilon + 2}{3} = 30$ zu große Diffusionskonstante. Obwohl man diesen Einwand beheben kann, wenn man das Lorentz-Feld durch das von Onsager ersetzt, bleiben doch in der Theorie von Hückel die in (III, 1) angeführten Widersprüche und machen eine neue Behandlung des Problems erforderlich.

Wulff und Hartmann nehmen nun, ähnlich wie Huggins, und wie es der Vorstellung von den Wasserstoffbrücken entspricht, größere Ionenassoziate sowie größere Wasserassoziate an, zwischen denen Ladungsaustausch durch Stokessche Wanderung kleiner (H_3O^+ -Ionen) erfolgt (ähnlich wie bei dem Übergangsmechanismus von Huggins, III, 4). Die Theorie kann vor allem den Abfall der Extrabeweglichkeit gegen hohe Temperaturen qualitativ deuten, da das Wasser dort nicht mehr assoziiert ist und nur noch Stokessche Wanderung übrigbleibt.

Der Versuch einer quantitativen Darstellung wird auch von Wulff und Hartmann nicht unternommen.

IV. Zusammenstellung der bekannten Meßdaten

Um aus experimentellen Daten die Extrabeweglichkeit des H^+ - und OH^- -Ions zu bestimmen, wird nach Gl. (4) die gemessene Beweglichkeit u_{H^+} bzw. u_{OH^-} um die normale Stokessche Beweglichkeit vermindert, die wir zu u_{Na^+} bzw. u_{Cl^-} annehmen wollen²⁴⁾:

$$u^+ = u_{\text{H}^+} - u_{\text{Na}^+} = u_{\text{HCl}} - u_{\text{NaCl}} \quad (4a)$$

$$u^- = u_{\text{OH}^-} - u_{\text{Cl}^-} = u_{\text{NaOH}} - u_{\text{NaCl}}. \quad (4b)$$

²³⁾ Wulff u. Hartmann, Z. Elektrochem. 47, 858 (1941).

²⁴⁾ Vgl. auch II, 3: Relaxationseffekte.

1) Temperaturabhängigkeit der Extraleitfähigkeit

In Tabelle 2 sind Ionenbeweglichkeiten und Leitfähigkeiten, extrapoliert auf unendliche Verdünnung, in Abhängigkeit von der Temperatur zusammengestellt.

Tabelle 2
Ionenbeweglichkeiten und Äquivalentleitfähigkeiten in Abhängigkeit von der Temperatur in Einheiten $cm^2 \cdot Ohm^{-1} \cdot mol^{-1}$ ²⁵⁾

a) Nach Johnston²⁶⁾; vgl. Landolt-Börnsteins-Tabellen²⁷⁾

$T^\circ C$	0	18	25	50	75	100	128	156
u_{H^+}	240	314	350	465	565	644	722	777
u_{OH^-}	105	172	192	284	360	439	525	592
u_{Na^+}	26	43,5	50,9	82	116	155	203	249
u_{Cl^-}	41,1	65,5	75,5	116	160	207	264	318

b) Nach Noyes²⁸⁾, vgl. Landolt-Börnsteins-Tabellen²⁹⁾

$T^\circ C$	18	100	156	218	260	281	306
u_{HCl}	378	844	1080	1266	1380	—	1424
u_{NaOH}	216,5	594	835	1060	—	—	—
u_{NaCl}	109,4	363	556	765	—	966	1079

c) Verschiedene Werte aus Landolt-Börnsteins-Tabellen³⁰⁾

$T^\circ C$	0	12,5	18	25	30	100
u_{H^+}	225 227	187	315	349,7	372	644

d) Vergleich der Werte von Noyes und Johnston

$T^\circ C$	18	100	156	
u^+	{ 270,5 268,6 106,5 107,1	489 481 232 231	528 524 274 279	nach Johnston nach Noyes nach Johnston nach Noyes

In Tabelle 2d werden im gemeinsamen Temperaturbereich die Werte von u^+ und u^- Gl. (4a, 4b) verglichen, die sich aus Tabelle 2a nach Johnston und Tabelle 2b nach Noyes errechnen.

Die gute Übereinstimmung der Werte von Noyes und Johnston

²⁵⁾ Diese Einheiten werden auch im folgenden stets verwendet.

²⁶⁾ Johnston, J. Amer. chem. Soc. **31**, 1025 (1909).

²⁷⁾ Landolt-Börnstein, Physik.-chem. Tabellen, Ergeb. I, S. 622.

²⁸⁾ Noyes, J. chim. physique **6**, 505 (1910); Z. physik. Chem. **70**, 356 (1910).

²⁹⁾ Landolt-Börnstein, Physik.-chem. Tabellen, Ergeb. I, S. 601.

³⁰⁾ Landolt-Börnstein, Physik.-chem. Tabellen, Ergeb. IIb, S. 1061.

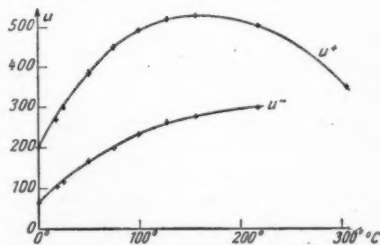


Abb. 2. Extrabeweglichkeit des H^+ -Ions u^+ und des OH^- -Ions u^- in Abhängigkeit von der Temperatur. (Vgl. III, 1, Tabelle 3)

gestattet es, zwischen 0° und 156° C die dichter liegenden Werte von Johnston und von 156° ab die Werte von Noyes zu verwenden.

Bei 0° C weicht der Wert von Johnston ($u_{H^+} = 240$) von den Werten 225 und 227 zweier anderer Autoren (Tabelle 2c) ab. Hückel¹⁰) erwähnt, daß auch Ulich einen Wert 222,5 angibt. Wir verwenden daher als Mittelwert für u_{H^+} bei 0° C den Wert 225. Damit erhält man für u^+ und u^- die in Tabelle 3 angegebenen Werte, die wir im folgenden verwenden.

In Abb. 2 sind u^+ und u^- in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen.

Tabelle 3
Extrabeweglichkeiten in Abhängigkeit von der Temperatur

$T^\circ \text{C}$	0	18	25	50	75	100	128	156	218	306
u^+	199	270,5	299	383	449	489	519	528	501	345
u^-	63,9	106,5	116,5	168	200	232	261	274	295	—

2) Druckabhängigkeit der Extrabeweglichkeit

Die Druckabhängigkeit der Leitfähigkeit starker Elektrolyte wurde u. a. von Tammann und Tofaute³¹⁾ bei 20° C zwischen 0 und 3000 Atm sowie von Zisman³²⁾ bei 30° und 75° C zwischen 0 und 10000 bzw. 11000 Atm. gemessen.

Im folgenden werden wegen des größeren Druck- und Temperaturbereiches die Werte von Zisman verwendet. Zisman mißt das Verhältnis der Äquivalentleitfähigkeiten mit und ohne Druck

$$x = \frac{A_p}{A_{p=0}}.$$

Wir benötigen das Verhältnis der Extrabeweglichkeit beim Druck p zu der beim Druck 0.

$$x^+ = \frac{u_p^+}{u_0^+} = \frac{(u_{HCl} - u_{NaCl})_p}{(u_{HCl} - u_{NaCl})_0} = \frac{u_{HCl} - \left(\frac{u_{NaCl}}{u_{HCl}}\right)_{p=0} \cdot x_{NaCl}}{1 - \left(\frac{u_{NaCl}}{u_{HCl}}\right)_{p=0}}.$$

Für das OH⁻-Ion stehen keine brauchbaren Werte zur Verfügung. Nur das schwach dissoziierende NH₄OH wurde von Tammann und Tofaute gemessen. Sie schließen auf eine sehr erhebliche Zunahme der OH⁻-Ionenbeweglichkeit mit dem Druck. Der Einfluß ist jedoch stark konzentrationsabhängig und daher für unsere Zwecke kaum verwendbar.

Zur Berechnung von x^+ benötigt man das Verhältnis $\left(\frac{u_{NaCl}}{u_{HCl}}\right)_{p=0}$; es ergibt sich aus Tabelle 2a und b bei 30° durch Interpolation zu 0,30, bei 75° zu 0,38. Aus den Messungen von Zisman ergibt sich [vgl. den Handbuchartikel von Ulich¹⁾], daß die einfachen einwertigen Ionen (außer H⁺) alle sehr ähnliche Druckabhängigkeit ihrer Beweglichkeit zeigen; daher scheint es gerechtfertigt, für die normale Stokesche Beweglichkeit des (H₃O)⁺-Ions nicht nur die gleiche Tem-

³¹⁾ Tammann u. Tofaute, Z. anorg. allg. Chem. **182**, 353 (1929).

³²⁾ Zisman, Physic. Rev. **39**, 151 (1933).

peraturabhängigkeit, sondern auch die gleiche Druckabhängigkeit wie beim Na^+ -Ion zu erwarten.

In Tabelle 4 ist das Verhältnis α der Äquivalentleitfähigkeiten in Abhängigkeit vom Druck für HCl und NaCl bei 30° und 75° C nach Messungen von Zisman³²⁾ sowie die hiermit errechneten prozentualen Erhöhungen der Extrabeweglichkeit

$$\sigma = 100 (\alpha^+ - 1)$$

zusammengestellt. (Vgl. auch Abb. 11.)

Tabelle 4
Druckabhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit nach Zisman³²⁾. Prozentuale Erhöhung σ der Extrabeweglichkeit mit dem Druck

p Atm.	30° C		75° C		σ_{30°	σ_{75°
	α_{HCl}	α_{NaCl}	α_{HCl}	α_{NaCl}		
500	1,0265	1,0078	1,0125	0,9875	3,4	2,8
1000	1,0464	1,0100	1,0190	0,9720	6,2	4,8
1500	1,0616	1,0016	1,0218	0,9570	8,8	6,1
2000	1,0715	0,9924	1,0218	0,9472	10,6	6,7
3000	1,0821	0,9545	1,0229	0,9018	13,6	9,7
4000	1,0828	0,9100	1,0225	0,8629	15,8	12,0
5000	1,0780	0,8618	1,0171	0,8238	17,1	13,5
6000	1,0682	0,8126	1,0115	0,7844	17,8	15,0
7000	1,0545	0,7578	1,0040	0,7472	18,2	16,3
8000	1,0392	0,7075	0,9947	0,7102	18,2	17,1
9000	1,0218	0,6598	0,9866	0,6764	17,8	17,8
10000	1,0055	0,6146	0,9780	0,6422	17,4	18,4
11000	—	—	0,9680	0,6097	—	18,8

V. Durchführung der Theorie

1) Postulierung eines aktivierten Elementarprozesses

Für eine Theorie der Extrabeweglichkeit fehlt es zunächst an einem geeigneten Modell, aus dem sich die experimentellen Tatsachen herleiten lassen. Die Schwierigkeit, ein Modell für einen Platzwechselprozeß zu finden, liegt hauptsächlich darin, daß man die Wechselwirkung des den Platz wechselnden Teilchens mit seiner gesamten Umgebung nicht genügend genau beschreiben kann. Man könnte nun so vorgehen, daß man ein Modell sucht, das z. B. die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit darzustellen gestattet (vgl. Wannier III, 3), dessen Parameter mit aus anderen physikalischen Daten gewonnenen Größen verglichen werden können. Da das wegen der komplizierten Verhältnisse in einer Flüssigkeit wie Wasser nicht viel Aussicht auf Erfolg hat, wollen wir stattdessen eine sehr allgemeine Erfahrung über Platzwechselprozesse in Flüssigkeiten zum Ausgangspunkt der Theorie machen, nämlich die exponentielle Temperaturhängigkeit der Platzwechselzahl j eines Teilchens pro Sekunde.

$$j = j_0 e^{-\frac{q}{kT}} \quad (37)$$

j_0 ist eine „Stoßkonstante“, die man im allgemeinen als mit der Oszillation der Partikel um die Ruhelage zusammenhängend ansieht (vgl. ⁹⁾). q ist die Aktivierungs-

energie, die mindestens notwendig ist, damit ein Teilchen bei einem Stoß seinen Platz wechselt. Für alle Platzwechselprozesse, insbesondere für Zähigkeit η , Diffusionskonstante D und Leitfähigkeit u fand man die durch Gl. (37) gegebene Temperaturabhängigkeit dann bestätigt, wenn nicht zugleich in der Flüssigkeit Änderungen der Nahordnung (Strukturänderungen) vor sich gehen.

Das Verhalten der Viskosität ist besonders gut untersucht. Ward³³⁾ findet die Beziehung

$$\eta = \eta_0 e^{\frac{q}{kT}} \quad (37a)$$

mit q unabhängig von T , bei einer großen Anzahl von Flüssigkeiten, die keinen Strukturänderungen unterworfen sind, gut bestätigt. Wasser ist jedoch bei niedrigen Temperaturen starken Strukturänderungen unterworfen (vgl. V. 3). Daher gilt auch nicht die Beziehung (37a), und die Abweichungen lassen sich vermutlich auf die Strukturänderungen zurückführen. Ward führt weitere Beispiele an, bei denen die einfache Form (38) infolge Strukturwandels nicht gilt.

Bekanntlich tritt in Eyrings Theorie der aktivierten Prozesse¹⁴⁾ im Exponenten der Exponentialfunktion die Differenz der freien Energie zwischen angeregtem und unangeregtem Zustand des Teilchens auf; letzterer wird also als im Gleichgewicht mit ersterem befindlich angesehen. ΔF ist im allgemeinen über die Entropieänderung temperaturabhängig. Es würde daher folgen, daß es keine temperaturunabhängigen Aktivierungen wie in Gl. (37), (37a) geben sollte. Dies versuchte v. Velden³⁴⁾ kürzlich zu bestätigen, fand jedoch, daß sich aus den Experimenten im Gegensatz zu der Theorie von Eyring stets eine temperaturunabhängige Aktivierung ergibt. Der Wert der Untersuchung von v. Velden für unsere Theorie liegt darin, daß erneut die Konstanz von q in Flüssigkeiten mit unveränderter Nahordnung als experimentelles Faktum bestätigt wird.

Es sei besonders darauf hingewiesen, daß das konstante q bei den von v. Velden betrachteten Flüssigkeiten zwischen 1600 und 2800 cal/Mol liegt (gegenüber $kT \sim 600$ cal/Mol bei 25°). Es braucht also keineswegs $q \gg kT$ zu sein, wie es für die exponentielle Temperaturabhängigkeit der Sprungzeit in Hückels Modell [III, 1; Gl. (29)] Voraussetzung war, sondern es genügt offenbar $q > kT$.

Daß man im allgemeinen mit einem einzigen q auskommt, liegt vermutlich an folgendem:

Geht der Platzwechselprozeß in mehreren Schritten vor sich, so richtet sich seine Frequenz nach dem langsamsten, also dem größten q ; ist er über mehrere Mechanismen zugleich möglich, so richtet er sich nach dem schnellsten, also dem kleinsten q .

Nach diesen Betrachtungen sind wir nunmehr in der Lage, die beiden Grundthesen der folgenden Theorie zu formulieren:

a) Der für die Extrabeweglichkeit geschwindigkeitsbestimmende Elementarprozeß soll ein aktivierter Schritt sein. Es kann sich hierbei sowohl um Übergänge von Protonen als auch um die Bildung von Übergangsgelegenheiten (z. B. Assoziation) handeln.

b) Abweichungen der Temperaturabhängigkeit vom Exponentialgesetz (37) sollen durch Änderungen in der Nahordnung verursacht

³³⁾ Ward, Trans. Faraday Soc. **33**, 88 (1937).

³⁴⁾ v. Velden, Physica **13**, 529 (1947).

sein. Unser Ziel soll es darüber hinaus sein, die Strukturparameter, die die These b) verlangt, aus physikalischen Daten herzuleiten, die nichts mit H^+ und OH^- -Ionenbeweglichkeit zu tun haben³⁵⁾.

Diese beiden Thesen sind gleichbedeutend mit der Forderung, daß sich die Extrabeweglichkeit des H^+ -Ions im ganzen Temperaturbereich darstellen läßt in der Form

$$u^+ = u_0^+ e^{-\frac{q}{kT}} \cdot f_0(T), \quad (38)$$

d. h. als Produkt einer Funktion vom Typ der Gl. (37) und einer Funktion $f_0(T)$, die die Strukturänderung beschreibt.

2) Abweichungen der Extrabeweglichkeit von der exponentiellen Temperaturabhängigkeit

Experimentell hängt die Extrabeweglichkeit u^+ nicht wie $\exp(q/kT)$ von der Temperatur ab. Etwa vernachlässigte Faktoren wie $1/T$ oder \sqrt{T} können hieran nichts ändern. In Tabelle 5a ist $\log u^+$ und $\log u^+ + \log T$ aus den experimentellen Daten (Tabelle 3) berechnet.

Tabelle 5a
Temperaturabhängigkeit von $\log u^+$ und $\log u^+ + \log T$

$T^\circ C$	0	18	25	50	75	100	128	156	218	300
$\log u^+$	0,299	0,432	0,476	0,583	0,652	0,689	0,715	0,723	0,700	0,538
$\log u^+ + \log T$	0,735	0,896	0,950	1,092	1,194	1,261	1,318	1,356	1,391	1,301

In Abb. 3 ist $\log u^+$ und $\log u^+ + \log T$ gegen $1/T$ aufgetragen. Beide Kurven haben einen sehr ähnlichen Verlauf. Der Anstieg ändert sich sehr stark, also gilt die Beziehung $u = u_0 \cdot \exp(q/kT)$ nicht. Dies deutet nach V. 5), These b auf den Einfluß von Strukturänderungen hin.

Wir benötigen später die Werte von $\log u^+ + \log T$ an den Stellen 0° , 20° , $40^\circ \dots$ und verwenden die in Tabelle 5b angegebenen interpolierten Zwischenwerte aus Tabelle 5a.

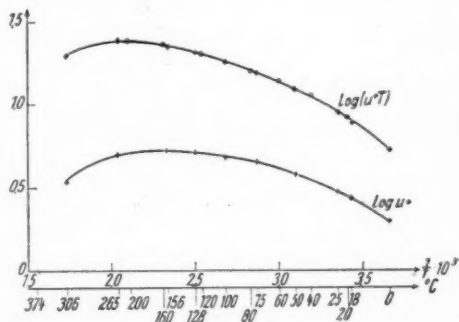


Abb. 3. $\log u^+$ und $\log(u^+T)$ in Abhängigkeit von $1/T$, nach Tabelle 5a. Die mit einem Kreis gekennzeichneten Punkte sind interpoliert

³⁵⁾ Bei der Erläuterung des Exponentialansatzes für die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit, Formel (37), haben wir auf das Platzwechselmodell Bezug genommen, und werden uns auch im Folgenden der Anschaulichkeit halber seiner oft bedienen. Grundsätzlich würde die These a) auch dadurch zu begründen sein, daß als empirisches Gesetz stets $u = u_0 \cdot \exp(q/kT)$ gefunden wird, wenn nur die Struktur der Flüssigkeit, d. h. ihre Nahordnung im betrachteten Temperaturintervall unverändert bleibt.

Tabelle 5b
 $\log u^+ + \log T$ in Abhängigkeit von der Temperatur

$T^\circ \text{C}$	0	20	40	60	80	100	120	160	200	306
$\log u^+ + \log T$	0,735	0,912	1,048	1,140	1,202	1,261	1,309	1,367	1,387	1,301

3) Zusammenhang der Beweglichkeit von H^+ - und OH^- -Ion

Da u^+ und u^- nicht exponentiell von der Temperatur abhängen, wollen wir im Sinne von Gl. (38) einen Strukturfaktor $f(T)$ suchen, so daß gilt:

$$u^+ = f_+(T) \cdot e^{-\frac{q_+}{kT}} \quad (39a)$$

$$u^- = f_-(T) \cdot e^{-\frac{q_-}{kT}} \quad (39b)$$

q_+ und q_- konstant; $f_+(T) = u_0^+ f_0(T)$ in Gl. (38). Da H^+ - und OH^- -Ion einen ähnlichen Mechanismus für die Extrabeweglichkeit haben, vermuten wir, daß auch der Struktureinfluß des Wassers ähnlich ist. Um diese Annahme zu prüfen, bilden wir

$$\log \frac{u^+}{u^-} = -\frac{q_+ - q_-}{kT} + \log \frac{f_+(T)}{f_-(T)}. \quad (40)$$

Die sich ergebenden Werte von $\log \frac{u^+}{u^-}$ sind in Tabelle 6 angegeben.

Tabelle 6
 $\log \frac{u^+}{u^-}$ in Abhängigkeit von der Temperatur, aus Tabelle 3 errechnet

$T^\circ \text{C}$	0	18	25	50	75	100	128	156	218
$\log \frac{u^+}{u^-}$	0,493	0,405	0,410	0,358	0,351	0,323	0,298	0,285	0,230

In Abb. 4 ist $\log \frac{u^+}{u^-}$ gegen $1/T$ aufgetragen. Die Streuung der Werte längs der eingezeichneten Geraden liegt wohl im Bereich der experimentellen Fehler von u_{HCl} , u_{NaCl} , u_{NaOH} . Es wird angenommen, daß die Gerade die Verhältnisse wiedergibt und geschlossen:

a) aus der Linearität von $\log \frac{u^+}{u^-}$ gegen $1/T$ wegen Gl. (40) auf:

$$f_+(T) = \text{const} \cdot f_-(T).$$

Aus dem Anstieg der Geraden erhält man

$$q_- - q_+ = \Delta q = 560 \text{ cal/Mol.}$$

b) aus den Absolutwerten erhält man: $\text{const} = 1$. Also ist $f_+(T) = f_-(T) = f(T)$ und

$$u^+ = f(T) e^{-\frac{q_+}{kT}} \quad (41)$$

$$u^- = f(T) e^{-\frac{q_-}{kT}}.$$

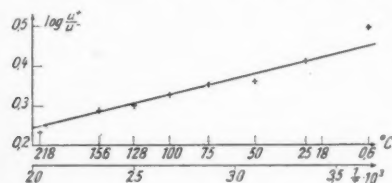


Abb. 4. $\log \frac{u^+}{u^-}$ gegen $\frac{1}{T}$ nach Tabelle 6

H^+ - und OH^- -Ion unterscheiden sich nur in der Aktivierungsenergie q . Der Struktureinfluß des Wassers, gegeben durch $f(T)$, ist der gleiche.

Daß dieses Resultat aus der Forderung eines aktivierten Elementarprozesses zu erhalten war, ist eine erste Bestätigung der in (V, 1) eingeführten Postulate.

Wir beschränken uns im folgenden auf die Betrachtung des H^+ -Ions; gleiche Betrachtungen gelten für das OH^- -Ion, und wir werden später eine Begründung für seine höhere Aktivierung zu geben suchen.

4) Daten der Wasserstruktur nach Eucken^{5) 6)}

Es wird gemäß unserem Postulat in (V, 1) versucht, die Abweichungen von der exponentiellen Temperaturabhängigkeit der Extrabeweglichkeit auf die Änderungen der Nahordnung (Strukturänderung) im Wasser zurückzuführen.

Es ist seit langem bekannt, daß die Struktur des Wassers bei niedrigen Temperaturen Besonderheiten aufweist, die sich u. a. im Auftreten des Dichtemaximums bei 4° , in der Abhängigkeit der Zähigkeit vom Druck (diese durchläuft ein Minimum und nimmt dann ständig zu; dieses Minimum verschwindet bei höheren Temperaturen) sowie in der hohen spezifischen Wärme äußert. Die spezifische Wärme ist etwa 18 cal/Mol gegenüber 8–10 cal/Mol bei gewöhnlichen Flüssigkeiten wie Schwefelkohlenstoff (CS_2 ist unpolar). Diese hohe spezifische Wärme kommt durch die Entassoziatio n des Wassers, also Zerbrechen der Wasserstoffbrücken zustande.

Da zu erwarten ist, daß die Wasserstoffbrücken für die Extrabeweglichkeit eine große Rolle spielen, ist es wichtig, ihre Anzahl und Beschaffenheit zu erkennen.

Eucken versuchte neuerdings quantitative Angaben über die Assoziationsverhältnisse des Wassers zu machen. Früher wurde in vielen Fällen einfach angenommen, daß bei gewöhnlichen Temperaturen fast alle H-Atome im Wasser Brücken bilden, eine Auffassung, die Bernal und Fowler durch Röntgenstrahlbilder zu belegen suchten. Ihre (III, 2) besprochene Theorie der Extrabeweglichkeit sollte diese Auffassung stützen.

Eucken berechnet zunächst auf Grund allgemeiner Erfahrungen (spezifische Wärme, empirische Zustandsgleichungen), wie sich das Wasser verhalten würde, wenn es nicht assoziiert wäre und sucht nun die gegenüber den beobachteten Daten auftretenden Differenzen auf die Assoziation zurückzuführen. Der deutlichste Effekt liegt im Assoziations- (bzw. Dissoziations-) Anteil der spezifischen Wärme, der etwa die Hälfte der gesamten spezifischen Wärme ausmacht. Eucken führt daher diesen Anteil auf die Entassoziatio n von n -fach Molekeln $(H_2O)_n$ zurück. Er findet, daß die Annahme einfacher Kettenassoziatio n nicht zum Ziel führt, sondern, daß die Bindungswärme pro Bindung im großen und ganzen mit steigender Assoziatgröße abnimmt. Eucken versucht die Darstellung mit Einer-, Zweier-, Vierer- und Achtermolekeln und gewinnt mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes aus dem Temperaturverlauf der spezifischen Wärme die Anteile der verschiedenen Arten von Assoziaten. Die erhaltenen Werte werden mit Röntgenstrahlbeugungsbildern verglichen, und es wird gezeigt, daß sie mit diesen verträglich sind. Größere Assoziat e als Achtermoleküle betrachtet Eucken zumindest als äußerst selten. Eucken nimmt nun — in Übereinstimmung mit anderen Autoren — an, daß seine Achtermoleküle ringförmig geschlossen sind und die Struktur des Eises haben, d. h. insbesondere ein um 10% größeres Volumen einnehmen, als die niedrigeren Assoziat e. Letztere werden sich im Raumbedarf nicht stark voneinander unterscheiden. Eucken vermutet, daß die Zweierassoziat e etwas klei-

neren, die Viererassoziate etwas größeren Raumbedarf haben als die Einermolekel, stellt das aber nicht in Rechnung, da die Effekte klein sind und sich zum Teil aufheben.

Eucken erhielt zunächst Werte für die Konzentration seiner Achterassoziate (Eisstrukturanteil), die von Werten abweichen, die Redlich aus ultrarotspektroskopischen Messungen gewonnen hatte. Eucken berechnet daher eine zweite Tabelle mit etwas anderen Parametern; die ebenfalls die spez. Wärme wiedergibt, aber auch mit Redlichs Werten in Einklang steht. Bei den nachstehend diskutierten Anordnungen der Theorie erweisen sich beide Berechnungen als ziemlich gleichwertig. Sie werden im folgenden durch I und II unterschieden. Auch bei der Anwendung, die wir von den Werten machen werden, wird sich zeigen, daß beide Berechnungen im wesentlichen zum gleichen Resultat führen. Wir werden beide Berechnungen nebeneinander verwenden, da ihre Differenz wohl ein Maß für den Fehlerbereich ist.

Mit Hilfe der Volumendifferenz des Eisstrukturanteils kann Eucken nun den eigenartigen Verlauf des Volumens in Abhängigkeit von Temperatur und Druck gut darstellen. Das ist ein großer Erfolg seiner Theorie.

Ferner wurden Überlegungen über den Druckverlauf der Viskosität und die Troutonsche Regel angestellt, die gut in das Bild passen. Der Wert der Euckenschen Arbeit für die Theorie der Extrabeweglichkeit besteht in folgendem:

a) Man benötigt die Zahl der H-Brücken im Wasser. Ihre Berechnung aus dem Verlauf der spezifischen Wärme ist wahrscheinlich der genaueste Weg.

b) Man braucht Mittelwerte über die Größe der Assoziate. Es ist nicht zu erwarten, daß es keine Dreier-, Fünfer- usw. Assoziate gäbe. Da Eucken aber gezeigt hat, daß die Annahme einfacher Kettenassoziation nicht zum Ziel führt, d. h. sehr große Assoziate nicht vorkommen, wird man solche Mittelwerte aus seinen Berechnungen entnehmen können.

c) Euckens Darstellung des Volumens in Abhängigkeit von Temperatur und Druck zeigt, daß der Anteil der Eisstruktur richtig wiedergegeben wird.

Was nun Struktureinflüsse auf die Extrabeweglichkeit anbelangt, so ist kaum zu erwarten, daß sich die Kettenassoziate untereinander sehr verschieden verhalten; wir werden daher derartige Möglichkeiten nicht diskutieren. Wohl aber ist ein verschiedenes Verhalten der Ketten- und Eisassoziate möglich und zu erwarten.

Wir werden uns also im folgenden zur Berechnung der Struktureinflüsse auf die Extrabeweglichkeit ganz auf den Boden der Euckenschen Arbeit stellen³⁶⁾.

In Tabelle 7 sind die aus Berechnung I und II folgenden Anteile der Assoziate, bezogen auf 1 Mol H_2O wiedergegeben.

³⁶⁾ Wir werden also nicht die Frage diskutieren, ob die von Eucken angenommenen einzelnen Assoziate wirklich als unabhängige Gebilde in der Flüssigkeit existieren, oder ob man seine Parameter auch als „Gewichte“ für verschiedene koexistierende Nahordnungsformen (Bernal u. Fowler⁴⁾, Wirtz³⁷⁾) interpretieren könnte. Letzteres würde die Bedeutung der Euckenschen Parameter γ in keiner Weise vermindern, sondern im Gegenteil erst recht hervorheben. Es scheint uns das ganz besondere Verdienst von Eucken zu sein, durch seine Parameter γ nunmehr ermöglicht zu haben, daß verschiedene strukturbedingte Eigenschaften des Wassers quantitativ zueinander in Beziehung gesetzt werden können. Hierfür hoffen wir im folgenden ein weiteres Beispiel zu geben.

³⁷⁾ Wirtz, Z. angew. Chemie **59**, 138 (1947).

Tabelle 7
Analytische Molenbrüche der Assoziate im Wasser nach Eucken, mal 10^4

°C	Berechnung I				Berechnung II			
	γ_1	γ_2	γ_3	γ_4	γ_1	γ_2	γ_3	γ_4
0	0500	3500	3000	3000	0381	3105	2755	3760
20	0810	4335	3080	1794	0621	3890	3030	2455
40	1187	4920	2930	0960	0931	4579	3040	1450
60	1620	5290	2610	0482	1288	5070	2855	0792
80	2095	5440	2225	0238	1700	5280	2568	0455
100	2607	5440	1835	0116	2142	5460	2180	0218
120	3125	5350	1470	0055	2603	5484	1795	0118
160	4165	4885	0935	0013	3525	5200	1245	0031
200	5125	4305	0564	—	4433	4748	0811	0008
374	7760	2170	0070	—	7200	2670	0130	—

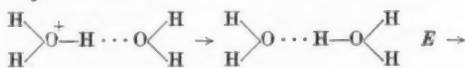
5) Diskussion einiger erfolgloser Ansätze

a) Während die Tridymitstruktur des Eises gestreckte Wasserstoffbrücken hat, sind die Brücken bei der Quarzstruktur, wie sie bei den Kettenassoziaten auch vorkommen könnte, geknickt. Man könnte vermuten, daß Protonenübergänge hauptsächlich über gestreckte Brücken laufen und daraus folgern, daß der Eisstrukturanteil entsprechend der Tridymitform allein für die Extrabeweglichkeit verantwortlich zu machen wäre. Dies ist jedoch aus zwei Gründen nicht möglich.

Erstens ist bei 150°C die Extrabeweglichkeit wesentlich größer als bei 0° , der Anteil der Achtermolekeln hingegen auf einen sehr kleinen Bruchteil gesunken.

Zweitens steigt nach (IV, 2) die Extrabeweglichkeit in dem Druckbereich zwischen 0 und 6000 Atmosphären, in dem die Eisstruktur fast vollständig zusammenbricht, ständig an.

b) Wie berechnen, was geschieht, wenn aus irgendeinem Grunde der Eisstrukturanteil nicht oder fast nicht an der Extrabeweglichkeit teilnimmt, hingegen im ganzen übrigen Bereich der in (II, 5) beschriebene Mechanismus aktivierter Protonenübergänge nach dem Schema



vor sich geht.

Dann gilt nicht mehr die Gl. (21), ($\alpha = 1$ gesetzt, vgl. den Schluß von II, 5):

$$u^+ = \frac{j_0 e l^2}{6 k T} e^{-\frac{q}{kT}}, \quad (21)$$

sondern die rechte Seite dieser Gleichung ist entsprechend der Vorschrift (37) mit dem Strukturfaktor $f_0(T) = 1 - \gamma_8$ zu multiplizieren, wobei γ_8 der analytische Molenbruch des Euckenschen Eisstrukturanteiles nach Tabelle 7 ist.

Es würde daher gelten:

$$u^+ = \frac{j_0 e l^2}{6 k T} e^{-\frac{q}{kT}} f_0(T) = \frac{j_0 e l^2}{6 k T} e^{-\frac{q}{kT}} (1 - \gamma_8). \quad (42)$$

Es müßte also folgende Größe eine lineare Funktion von $1/T$ sein:

$$\varphi(T) \equiv \log u^+ + \log T - \log f_0(T). \quad (43)$$

Es sollte gelten:

$$\varphi = -\frac{q}{kT} + \text{const.} \quad (44)$$

In Tabelle 8 ist $\log f_0(T) = \log(1 - \gamma_s)$ in Abhängigkeit von der Temperatur nach den beiden Euckenschen Berechnungen I und II errechnet. Ferner ist φ aus Gl. (43) berechnet.

Tabelle 8

Abhängigkeit von $\log(1 - \gamma_s)$ und von φ von der Temperatur. Für die Werte von $\log u^+ + \log T$ vgl. Tabelle 5b

$T^\circ \text{C}$	$(1 - \gamma_s)_I$	$\log(1 - \gamma_s)_{II}$	$(1 - \gamma_s)_{II}$	$\log(1 - \gamma_s)_{II}$	φ_I	φ_{II}
0	0,700	0,845	0,624	0,795	0,890	0,940
40	0,904	0,956	0,855	0,932	1,087	1,116
80	0,976	0,989	0,955	0,980	1,213	1,222
120	0,995	0,998	0,988	0,995	1,312	1,314
160	0,999	0,999	0,997	0,999	1,368	1,368
>160	1,000	1,010	1,000	1,000		

In Abb. 5 ist φ , Gl. (43), gegen $1/T$ aufgetragen. Man erkennt, daß bei niedrigen Temperaturen der lineare Verlauf von $\varphi(T)$ mit $1/T$ besser angefährt ist, als der von $\log u^+$ in Abb. 3. Dem Abfall von u^+ bei hohen Temperaturen kann man mit diesem Ansatz jedoch nicht erhalten. Er führt daher nicht zum Erfolg.

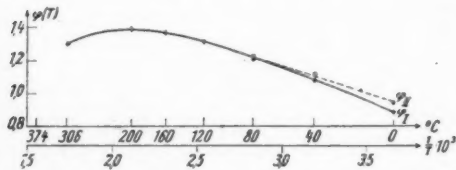
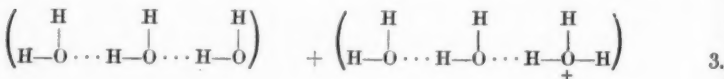
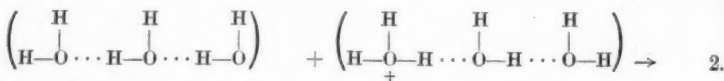
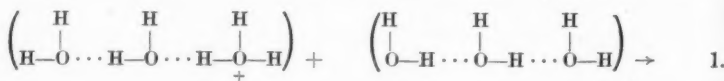


Abb. 5. $\varphi(T)$ in Abhängigkeit von $\frac{1}{T}$ nach Tabelle 8

e) In b) wurde angenommen, daß Protonensprünge unabhängig von den Größenverhältnissen der Assoziate erfolgen könnten. Zunächst weiß man nicht viel über die Sprungmöglichkeiten der Protonen; denn Euckens γ -Werte sind

nur aus energetischen Daten gewonnen. Es wäre denkbar, daß innerhalb der Assoziate die Hemmungen relativ klein sind, so daß ein Proton, das auf ein Assoziat springt, über dieses fast ungehemmt hinweggelangt. Die geschwindigkeitsbestimmenden Prozesse wären dann Protonensprünge von einem Assoziat zum anderen, z. B.



Die Aktivierung ist beim Übergang 1—2 zu überwinden. Jeder Sprung kommt im Mittel einem Ladungstransport um die Strecke l gleich, wobei l ein Mittelwert über die Längen l_v der Assoziate ist. Wit setzen bei ν -fachen Assoziaten

$$l_v = \sqrt[\nu]{\nu \cdot s} \quad (45)$$

mit $s = 2,76 \text{ \AA}$.

Die Bevorzugung der Feldrichtung als Sprungrichtung geschieht aus zweierlei Ursachen:

α) Beim Sprung in Feldrichtung wird die Aktivierung erniedrigt.

β) Das Überschußproton hält sich bevorzugt am Feldende des Assoziates auf. Die Beweglichkeit ist dann nach Gl. (21)

$$u^+ = \frac{j_0}{6} \frac{e}{kT} e^{-\frac{q}{kT} \bar{l}_v} \quad (46)$$

Da die Wahrscheinlichkeit, daß ein Aufsprungsmolekül H_2O zu einem ν -fachen Assoziat gehört, gleich γ_ν ist, ist [vgl. Gl. (45)]:

$$\bar{l}_v = s^2 (\gamma_1 + \sqrt[3]{2^2} \gamma_2 + \sqrt[4]{4^2} \gamma_3 + \sqrt[8]{8^2} \gamma_4) = s^2 f_0(T).$$

Wir berücksichtigen die Möglichkeit, daß sich die Achtermolekel nicht am Mechanismus beteiligen. Diese Möglichkeit wird im folgenden durch den Buchstaben b unterschieden.

Also ist

$$f_a = \sqrt[3]{1^2} \gamma_1 + \sqrt[3]{2^2} \gamma_2 + \sqrt[4]{4^2} \gamma_3 + \sqrt[8]{8^2} \gamma_4 \quad (47a)$$

$$f_b = \sqrt[3]{1^2} \gamma_1 + \sqrt[3]{2^2} \gamma_2 + \sqrt[4]{4^2} \gamma_3 \quad (47b)$$

Es sollen wieder beide Berechnungen von Eucken für die γ -Werte, I und II, nebeneinander gestellt werden.

Wir bilden wieder $\varphi(T) = \log u^+ + \log T - \log f(T)$.

In Tabelle 9 sind die $f_0(T)$ und $\varphi(T)$ berechnet.

Die eingeklammerten Werte sind interpoliert.

Tabelle 9
 $f_0(T)$ und $\varphi(T)$ Gl. (47) und (43) in Abhängigkeit von der Temperatur

$T^\circ C$	$f_a I$	$\log f_a I$	$f_a II$	$\log f_a II$	$f_b I$	$\log f_b I$	$f_b II$	$\log f_b II$
0	2,561	0,408	2,729	0,436	1,361	0,134	1,225	0,088
40	2,022	0,306	2,166	0,336	1,628	0,214	1,586	0,200
80	1,729	0,238	1,837	0,264	1,634	0,213	1,665	0,221
120	1,554	0,191	1,630	0,212	1,532	0,185	1,583	0,200
160	1,433	0,156	1,504	0,177	1,427	0,154	1,491	0,173
200	1,339	0,126	1,404	0,147	1,338	0,126	1,401	0,146
306	—	(0,079)	—	(0,094)	—	(0,099)	—	(0,094)
374	1,138	0,056	1,176	0,070	1,138	0,056	1,176	0,070

$T^\circ C$	$\varphi_a I$	$\varphi_a II$	$\varphi_b I$	$\varphi_b II$
0	0,327	0,299	0,601	0,647
40	0,742	0,712	0,834	0,848
80	0,964	0,938	0,989	0,981
120	1,118	1,097	1,124	1,109
160	1,211	1,190	1,213	1,194
200	1,261	1,240	1,261	1,241
306	1,222	1,207	1,222	1,207

In Abb. 6 ist φ , das nach Gl. (44) eine lineare Funktion von $1/T$ sein soll, gegen $1/T$ aufgetragen. Man erkennt, daß sich der Anstieg von φ im Falle a ständig ändert; zwischen 0 und 40° entspricht er einem q von 4000 cal/Mol, während er

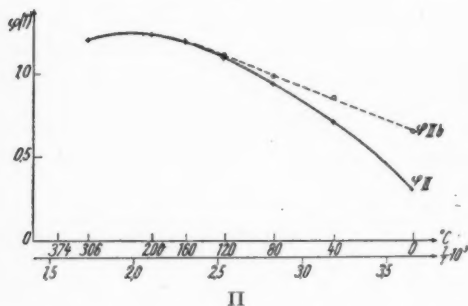
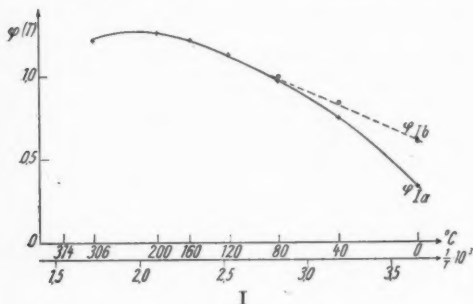
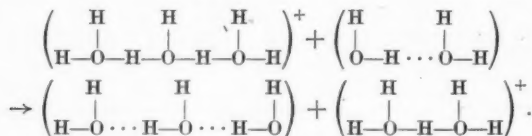


Abb. 6. $\varphi(T)$ in Abhängigkeit von $1/T$ nach Tabelle 9; nach Euckens Berechnungen I und II

Assoziates, die nicht in einer inneren Brücke liegen. Dies sind beim Eimermolekül 2, bei Zweiermolekeln 3, bei Vierer- 5 und bei Achtermolekeln 7 Protonen.

Der in Rede stehende Vorgang ist



Mit jedem Sprung rückt der Schwerpunkt der positiven Ladung um die Länge l des Assoziates weiter. Ein elektrisches Feld begünstigt Sprünge in Feldrichtung. Es wird

$$u^+ = \frac{j_0}{6} \frac{e s^2}{k T} e^{-\frac{q}{k T}} \cdot f_0(T)$$

bei 300° verschwindet. Dies widerspricht der zugrunde gelegten These 1), d. i.: $q = \text{const}$ (V, 1). Im Fall b ist der Anstieg im Bereich zwischen 0° und 160° hinlänglich konstant und entspricht einem q von etwa 2200 cal/Mol. Für Temperaturen über 160° C vermag man hiermit jedoch den Verlauf nicht mehr darzustellen. Also ist auch dieser Ansatz ungenügend.

d) Wenn die Protonen in den inneren Brücken der Ionenassoziate in der Mitte liegen (also nicht bevorzugt an das eine oder andere O-Atom gebunden sind, vgl. Huggins (III, 4) so kann man sich die ganze positive Ladung des Ions kontinuierlich über das Assoziat verteilt denken. Dann wäre die Sprungwahrscheinlichkeit auch der Anzahl der absprungfähigen Protonen proportional, also der Zahl der Protonen eines $(\text{H}_2\text{O})_n$ -

mit [vgl. (47)]:

$$f_a = 2\sqrt[3]{1^2} \gamma_1 + 3\sqrt[3]{2^2} \gamma_2 + 5\sqrt[3]{4^2} \gamma_4 + 7\sqrt[3]{8^2} \gamma_8 \quad \text{mit Beteiligung,} \quad (48a)$$

$$f_b = 2\sqrt[3]{1^2} \gamma_1 + 3\sqrt[3]{2^2} \gamma_2 + 5\sqrt[3]{4^2} \gamma_4 \quad \text{ohne Beteiligung der Eisstruktur.} \quad (48b)$$

Wir bilden wieder $\varphi = \log u^+ + \log T - \log f_a(T)$, das linear in $1/T$ werden soll.

In Tabelle 10 sind die f und φ zusammengestellt.

Tabelle 10

$f_a(T)$ und $\varphi(T)$ [vgl. Gl. (48)] in Abhängigkeit von der Temperatur. Die eingeklammerten Werte sind interpoliert

$T^\circ C$	$f_a I$	$\log f_a I$	$f_a II$	$\log f_a II$	$f_b I$	$\log f_b II$	$f_b II$	$\log f_b II$
0	13,947	1,145	15,554	1,192	5,547	0,744	5,026	0,701
40	8,960	0,952	10,257	1,011	6,272	0,797	6,197	0,792
80	6,479	0,811	7,364	0,867	5,813	0,764	6,090	0,785
120	5,178	0,714	5,724	0,758	5,024	0,701	5,394	0,732
160	4,374	0,641	4,837	0,685	4,337	0,637	4,750	0,677
200	3,786	0,578	4,192	0,622	3,786	0,578	4,169	0,620
306	—	(0,475)	—	(0,510)	—	0,475	—	(0,510)
374	2,674	0,427	2,874	0,459	2,674	0,427	2,874	0,459

$T^\circ C$	$\varphi_a I$	$\varphi_a II$	$\varphi_b I$	$\varphi_b II$
0	0,590	0,543	0,991	1,034
40	1,096	1,037	1,251	1,256
80	1,391	1,335	1,438	1,417
120	1,595	1,551	1,608	1,577
160	1,726	1,682	1,730	1,690
200	1,809	1,765	1,809	1,767
306	1,826	1,791	1,826	1,791

In Abb. 7 sind wieder die $\varphi(T)$ gegen $1/T$ aufgetragen. Man erkennt, daß ebenso wie unter c) der Fall a (mit Eisstruktur) keinen konstanten Anstieg liefert, während der Fall b (ohne Eisanteil) nur bis zu 150° einen konstanten Anstieg ergibt.

e) Wir untersuchen nun noch am Beispiel des Falles c, welchen Einfluß eine um Δq höhere oder geringere Aktivierung für Protonenübergänge über Achterassoziante gegenüber den anderen Assoziaten hat. Das Glied im Ausdruck für

$f(T)$ Gl. (47a), das die γ_8 enthält, ist dann mit $e^{-\frac{\Delta q}{kT}}$ zu multiplizieren.

$$f_b(T) = \gamma_1 + \sqrt[3]{2^2} \gamma_2 + \sqrt[3]{4^2} \gamma_4 + e^{-\frac{\Delta q}{kT}} \sqrt[3]{8^2} \gamma_8. \quad (49)$$

Wir wählen willkürlich $\Delta q = 546$ cal/Mol ($= RT$ bei $0^\circ C$).

In Tabelle 11 sind die f für positives und negatives Δq (f_+ und f_-) sowie nach Gl. (43) die φ berechnet.

Tabelle 11
 $f_0(T)$ und $\varphi(T)$ [vgl. Gl. (49)] in Abhängigkeit von der Temperatur

$T^\circ \text{C}$	$f_- \text{ I}$	$\log f_- \text{ I}$	$f_- \text{ II}$	$\log f_- \text{ II}$	$f_+ \text{ I}$	$\log f_+ \text{ I}$	$f_+ \text{ II}$	$\log f_+ \text{ II}$
0	2,597	0,415	2,907	1,463	1,184	0,073	1,141	1,057
40	1,666	0,222	1,805	1,269	1,285	0,107	1,277	1,106
80	1,354	0,132	1,442	1,159	1,259	0,100	1,263	1,101
120	1,244	0,095	1,286	1,109	1,225	0,088	1,240	1,093
160	1,187	0,075	1,219	1,086	1,182	0,072	1,208	1,083

$T^\circ \text{C}$	$\varphi_- \text{ I}$	$\varphi_- \text{ II}$	$\varphi_+ \text{ I}$	$\varphi_+ \text{ II}$
0	0,320	0,272	0,662	0,678
40	0,826	0,779	0,941	0,942
80	1,070	1,041	1,102	1,101
120	1,214	1,200	1,221	1,216
160	1,292	1,281	1,295	1,264

In Abb. 8a sind die $\log f_0$ aufgetragen. Man erkennt, daß bei niedriger Aktivierung für die Achtermolekel $\log f_+$ stärker als exponentiell mit $1/T$ steigt. Aus Abb. 8b ist ersichtlich, daß hierdurch die Abnahme des Anstieges von φ_+ mit Zunehmen von T noch größer wird.

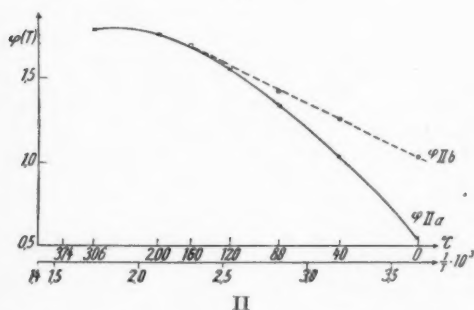
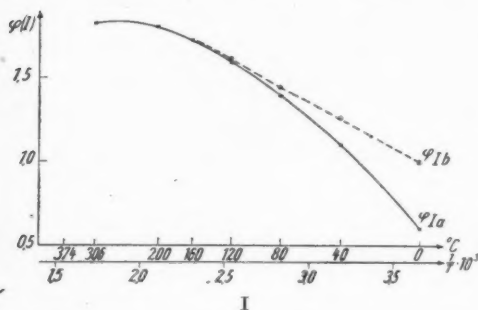


Abb. 7. $\varphi(T)$ in Abhängigkeit von $\frac{1}{T}$ nach Tabelle 10;
nach Euckens Berechnungen I und II

Der Fall $\Delta q > 0$ hingegen schließt die Eisstruktur schon weitgehend vom Mechanismus aus, so daß man dem Fall c) ohne Eisstruktur nahekommt. Daher ist der Anstieg von φ_- , wie aus Abb. 8 ersichtlich, für Temperaturen bis zu 150° fast konstant. Über 150° sinkt er wieder stark ab.

f) Man erkennt aus den bisherigen erfolglosen Ansätzen:

α) Die Annahme, daß an den Protonenübergängen für alle Temperaturen alle Moleküle und Assoziate beteiligt sind, führt auf keine konstante Aktivierung q , sondern auf eine starke Abnahme des Anstieges von φ gegen $1/T$, der ein Maß für q ist. (Daher ist dieser Fall nach den in V, 1 aufgestellten Thesen auszuschließen.)

β) Für den Fall, daß Protonensprünge über die eisartigen Achterassoziante hinweg nicht erfolgen können, gewinnt man bei verschiedenen Mechanismen eine hinreichend konstante Aktivierung q für Temperaturen bis $150^\circ C$; bei hohen Temperaturen hingegen versagt diese Darstellung ebenfalls.

γ) Wir folgern hieraus, daß die Möglichkeit, daß sich die Eisstruktur nicht beteiligt, beachtet werden muß. Bei höheren Temperaturen muß jedoch allen bisherigen Ansätzen ein grundsätzlicher Mangel anhaften.

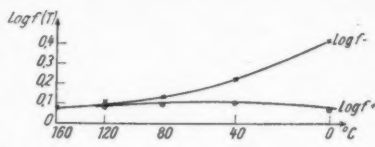


Abb. 8a. $\log f_+$ und $\log f_-$ gegen $\frac{1}{T}$,
vergl. Tabelle 11

6) Darstellung der Temperaturabhängigkeit

Der wesentliche Mangel der bisherigen Ansätze liegt offenbar in ihrem Versagen bei hohen Temperaturen. Die H^+ -Ionenbeweglichkeit in Wasser ist bis $306^\circ C$ gemessen (krit. Punkt $374^\circ C$). Aus Abb. 2 ist ersichtlich, daß die Extrabeweglichkeit bei hohen Temperaturen sinkt und vermutlich am kritischen Punkt gegenüber der normalen Beweglichkeit kaum noch ins Gewicht fällt. Dieses Absinken kann durch die in 6) diskutierten Ansätze nicht dargestellt werden, da bei ihnen auch dann noch eine Extrabeweglichkeit bleibt, wenn alle Assoziante zu Einermolekeln dissoziiert sind, und zwar nach dem Schema

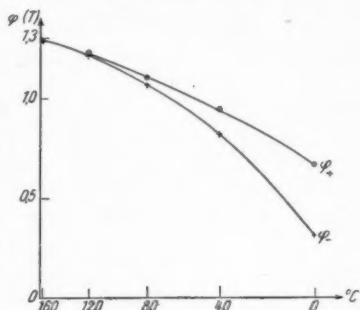


Abb. 8b. $q(T)$ gegen $\frac{1}{T}$ nach Tabelle 11



(Protonenaustausch über Einermoleküle).

Da alle bisherigen Ansätze an diesem Zuge der Theorie scheiterten, muß man folgern, daß es solche Übergänge nicht gibt. Dann wird es jedoch auch keine Übergänge zwischen Mehrfachassoziaten geben. Man erkennt hieran, daß die Interpretation der Euckenschen Assoziante als Komplexe, innerhalb deren ein fast ungehemmter Übergang von Protonen möglich ist und zwischen denen gehemmte Übergänge stattfinden, falsch ist. Vielmehr verschwindet die Extrabeweglichkeit, wenn die Assoziante dissoziieren. Daher ist zu folgern, daß die Extrabeweglichkeit durch Protonenverschiebungen innerhalb der Assoziante zustande kommt und daß an dem Komplex, an dem sich ein Überschußproton befindet, ständig Assoziation und Entassoziation stattfinden muß, um weitere Übergänge von Protonen zu ermöglichen. Daß Protonenübergänge nur über die Wasserstoffbrücken innerhalb der Assoziante möglich sind, wäre selbstverständlich, wenn sich die Assoziante im Zustand freier Rotation befänden, da dann aus sterischen Gründen verschwindend wenig Gelegenheit zu Sprüngen zwischen Assozianten

gegeben wäre. Da man jedoch nicht annehmen darf, daß die Euckenschen Assoziat im Wasser frei rotieren, mußten die Möglichkeiten für Protonenübergänge zwischen den Assoziaten ausdrücklich besprochen werden.

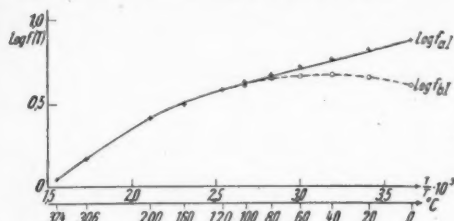
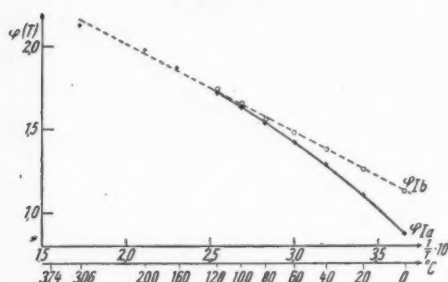
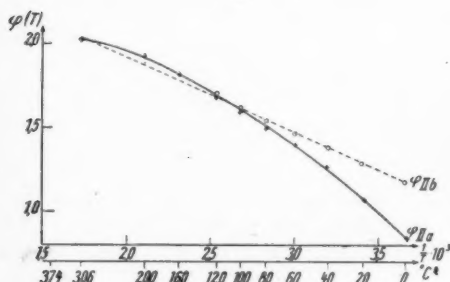


Abb. 9. $\log f(T)$ gegen $\frac{1}{T}$ nach Tabelle 12



I



II

Abb. 10. $\varphi(T)$ gegen $\frac{1}{T}$ aufgetragen nach Tabelle 12

Die einzigen Übergangsmöglichkeiten für Protonen bestehen also über die Wasserstoffbrücken innerhalb der Assoziat.

Dann ist die Extrabeweglichkeit der Wahrscheinlichkeit $f_0(T)$ proportional, daß sich an einem $(H_2O)^+$ -Ion eine H-Brücke befindet. Wir setzen sie an als die Wahrscheinlichkeit, daß sich an einem H_2O -Molekül eine Brücke befindet, also gleich der Anzahl Mole von H-Brücken pro Mol H_2O . Die Extrabeweglichkeit sei also der Zahl der Brücken im Wasser proportional. Damit wird unser Strukturfaktor $f_0(T)$:

$$f_a = \frac{1}{2} \gamma_2 + \frac{3}{4} \gamma_4 + \frac{9}{8} \gamma_8 \quad (50a)$$

mit Beteiligung der eisartigen Achtermoleküle; und ebenso:

$$f_b = \frac{1}{2} \gamma_2 + \frac{3}{4} \gamma_4 \quad (50b)$$

ohne Beteiligung der eisartigen Achtermoleküle; denn ein Zweierassoziat enthält eine Brücke, ein Vierer- drei, und ein Achterassoziat neun Brücken. Die Extrabeweglichkeit wird damit nach Gl. (21) und (38)

$$u^+ = \frac{j_0 s^2 e}{6 k T} f_0(T) e^{-\frac{a}{k T}} \quad (51)$$

Wir bilden wieder $\varphi(T) = \log u^+ - \log T - \log f_0(T)$. In Tabelle 12 sind die Größen $f_0(T)$ und $\varphi(T)$ gebildet.

In Abb. 9 ist der Logarithmus der Gesamtzahl der Brücken innerhalb der Assoziat $\log f_a$ gegen $1/T$ aufgetragen. Man erkennt den starken Abfall der Zahl der Brücken bei hohen Temperaturen. Bei niedrigen Temperaturen ist der Anstieg von $\log f_a$ gegen $1/T$ fast konstant. In Abb. 10 ist φ_a gegen $1/T$ aufgetragen; der

Anstieg bestimmt die Aktivierung q und sinkt zwischen 0 und $300^\circ C$ auf die Hälfte. Hierdurch ist wieder dem Postulat der Konstanz der Aktivierung (These 1, Abschn. V, 1) widersprochen.

Im Fall b hingegen, in dem der Eisstrukturanteil nicht berücksichtigt ist, zeigt $\log f_b$ gegen $1/T$ überall die gleiche Krümmung wie u^+ (Abb. 9).

Tabelle 12
 $f_0(T)$ und $\varphi(T)$ [vgl. Gl. (50)] in Abhängigkeit von der Temperatur. Die eingeklammerten Werte sind interpoliert

$T^\circ C$	$f_a I$	$\log f_a I$	$f_a II$	$\log f_a II$	$f_b I$	$\log f_b I$	$f_b II$	$\log f_b II$
0	0,736	0,867	0,785	0,895	0,400	0,602	0,362	0,559
20	0,650	0,813	0,698	0,844	0,448	0,651	0,422	0,625
40	0,574	0,759	0,620	0,792	0,466	0,668	0,457	0,660
60	0,514	0,711	0,557	0,746	0,460	0,663	0,468	0,672
80	0,466	0,668	0,507	0,705	0,438	0,642	0,457	0,659
100	0,423	0,627	0,461	0,664	0,410	0,612	0,436	0,640
120	0,378	0,578	0,422	0,625	0,378	0,577	0,409	0,612
160	0,315	0,498	0,356	0,552	0,315	0,498	0,353	0,548
200	0,258	0,411	0,298	0,474	0,258	0,411	0,298	0,474
306	—	(0,169)	—	(0,274)	—	(0,169)	—	(0,274)
374	0,114	0,057	0,143	0,155	0,114	0,057	0,143	0,155

$T^\circ C$	$\varphi_a I$	$\varphi_a II$	$\varphi_b I$	$\varphi_b II$
0	0,868	0,840	1,133	1,176
20	1,099	1,068	1,261	1,278
40	1,290	1,256	1,379	1,368
60	1,491	1,393	1,477	1,468
80	1,535	1,497	1,560	1,573
100	1,665	1,597	1,649	1,621
120	1,731	1,684	1,732	1,697
160	1,869	1,813	1,870	1,819
200	1,969	1,921	1,976	1,921
306	2,131	2,027	2,132	2,027

Daher zeigt φ_b in Abhängigkeit von $1/T$ (Abb. 10) endlich bis auf geringfügige Streuungen den geforderten konstanten Anstieg.

Man findet also, daß man mit der Annahme, daß sich die eisartigen Achterassoziante nicht am Leitungsmechanismus beteiligen, zu einer im ganzen Temperaturbereich konstanten Aktivierungsenergie q für den geschwindigkeitsbestimmenden Elementarprozeß gelangt (vgl. V, 1).

Unsere endgültige, der postulierten Gl. (38) entsprechende Beziehung lautet also

$$u^+ = u_{H^+} - u_{Na^+} = \frac{j_0 s^2 e}{6 k T} \cdot e^{-\frac{q}{k T}} \cdot \left\{ \frac{1}{2} \gamma_2 + \frac{3}{4} \gamma_4 \right\} \quad (52)$$

$$u_0 = \frac{j_0 s^2 e}{6 k T}; \quad f_0(T) = \frac{1}{2} \gamma_2 + \frac{3}{4} \gamma_4.$$

Aus dem Anstieg von φ_{bI} gegen $1/T$ ergibt sich für q_1 der Wert

$$q_1 = 2440 \text{ cal/Mol.}$$

Nach Berechnung II erhält man aus

$$q_{II} = 2030 \text{ cal/Mol.}$$

Da jeder $e^{-\frac{q}{kT}}$ te Stoß zum Platzwechsel führt, heißt das, daß bei 18° C mit q_I jeder 65. Stoß, mit q_{II} jeder 33. Stoß zum Protonenübergang führt. Die Ladung wird dabei im Mittel um den Abstand s der O-Atome der durch die Brücke verbundenen H_2O -Moleküle verschoben.

Mit den experimentellen Werten von u^+ und dem Wert $s = 2,76 \text{ \AA}$ erhält man aus Gl. (52) folgende Werte für die Stoßkonstante j_0 :

$$j_0 I = 8,15 \cdot 10^{13} \text{ sec}^{-1}, \text{ entsprechend } 2720 \text{ cm}^{-1}$$

$$j_0 II = 4,14 \cdot 10^{13} \text{ sec}^{-1}, \text{ entsprechend } 1380 \text{ cm}^{-1}.$$

Mit Beteiligung der Eisstruktur würde sich der Anstieg von q_a , der das Maß von q ist, ändern. Zwischen 0° und 40° ergäbe sich q zu 4180 cal/Mol; das führt auf die Stoßzahl $j_0 = 1,1 \cdot 10^{15} \text{ sec}^{-1}$, entsprechend 33000 cm^{-1} . Da j_0 größenordnungsmäßig der Frequenz der Moleküle im Wasser entsprechen sollte (vgl. ⁹⁾), hat dieses j_0 einen reichlich hohen Wert.

Wenngleich diese Argumente nicht ganz zwingend sind, so wird man aus dem letzten doch ebenfalls folgern, daß sich der Eisstrukturanteil, wie er durch Euckens γ_s -Werte gegeben ist, nicht am Mechanismus der Extraleitfähigkeit beteiligt.

7) Der geschwindigkeitsbestimmende Prozeß

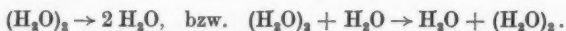
In der Formel (52) ist die Extrabeweglichkeit der Zahl der wirksamen Brücken proportional. Der Beweglichkeitsmechanismus besteht aus zwei Schritten:

a) Bildung einer Wasserstoffbrücke an dem Molekül, an dem sich das Überschußproton befindet $[(H_3O)^+ \text{-Ion}]$.

b) Übergang des Protons über die Brücke.

Die Geschwindigkeit des Prozesses richtet sich nach dem langsameren von beiden Schritten, also im wesentlichen nach der größeren Aktivierung.

Ist die Assoziationsgeschwindigkeit bestimmend, so erhält man die mittlere Übergangszeit eines Protons nach folgender Überlegung: Da die Assoziation die Geschwindigkeit bestimmt, hat das Proton jedesmal, wenn sich eine Brücke assoziiert, auch genügend Zeit zum Übergang. Die mittlere Übergangszeit ist also die reziproke mittlere Anlagerungshäufigkeit einer H-Brücke an ein vorgegebenes Molekül. Es werden pro sec ebenso viele H-Brücken dissoziieren, wie assoziiert werden. In einem Mol Wasser sind $f_0(T)$ H-Brücken vorhanden. Die Wassermoleküle, die durch sie verbunden werden, führen Translations- und Rotationschwingungen der Frequenzen ν_{OT} und ν_{OR} um ihre Ruhelage aus. Haben diese Schwingungsfreiheitsgrade eine thermische Aktivierung q_T bzw. q_R , so dissoziiert die Brücke unter gleichzeitiger oder nicht-gleichzeitiger Bildung einer neuen Brücke, z. B.



Gemäß den Betrachtungen in V, 1 setzen wir hier die Dissoziationshäufigkeit einer Brücke an

$$j = j_0 e^{-\frac{q}{kT}} \quad (53)$$

Wenn keine sterischen Faktoren auftreten (vgl. ⁹⁾), ist die Stoßzahl j_0 bei Translationsschwingungen die Translationsschwingungsfrequenz ν_{0T} , bei Rotationsschwingungen die doppelte Rotationsschwingungsfrequenz $2\nu_{0R}$, da im letzten Fall pro Schwingung zwei Stöße, die zur Dissoziation führen können, vorkommen. Wenn sich die zur Dissoziation nötigen Aktivierungen für die einzelnen Freiheitsgrade nicht wesentlich unterscheiden, richtet sich die Dissoziationsgeschwindigkeit nach dem größeren j_0 . Wir werden sehen, daß dies jedenfalls die Rotationsschwingungsfrequenzen sind. Da, auf das Molekül H_2O bezogen, $f_0(T)$ Brücken vorhanden sind und pro sec ebensoviele Brücken assoziieren wie dissoziieren, ist die mittlere Assoziationsfrequenz einer H-Brücke an ein H_2O -Molekül (bzw. $(\text{H}_3\text{O})^+$ -Ion, s. o.):

$$j^* = j \cdot f_0(T) = j_0 e^{-\frac{q}{kT}} f_0(T) \quad (54)$$

Ist also die Assoziation der H-Brücken geschwindigkeitsbestimmend, so gilt Gl. (52), wobei j_0 die Bedeutung der Frequenz der Schwingungen hat, die zur Dissoziation der H-Brücken führen.

Ist hingegen der Sprung des Protons über die Brücke geschwindigkeitsbestimmend, so bilden sich und vergehen an dem $(\text{H}_3\text{O})^+$ -Ion die H-Brücken in Zeiten, die kleiner als die mittlere Sprungzeit des Protons bei Vorhandensein einer Brücke sind. Nur bei dem $f_0(T)$ -fachen aller Stöße ist gerade eine Brücke vorhanden, denn $f_0(T)$ ist ja die Wahrscheinlichkeit, an einem H_2O -Molekül eine Brücke anzutreffen. Von diesen Stößen führen diejenigen zum Übergang, die eine thermische Aktivierung $> q$ haben. Also ist wie in Gl. (54)

$$j^* = j_0 e^{-\frac{q}{kT}} f_0(T),$$

nur daß hier q die Höhe des Aktivierungsberges, die das Proton überwinden muß³⁸⁾, und j_0 die Stoßzahl des Protons ist. Sie ist gleich der Schwingungsfrequenz ν_{0H} des Protons in der Brücke.

Um festzustellen, ob die Frage nach dem geschwindigkeitsbestimmenden Prozeß entschieden werden kann, wollen wir die aus unserer Formel (52) errechneten Stoßzahlen $j_0\text{I} = 2720 \text{ cm}^{-1}$ und $j_0\text{II} = 1380 \text{ cm}^{-1}$ mit den aus Messungen des Ramaneffektes erhaltenen Daten vergleichen.

³⁸⁾ Die Aktivierung q für den Protonenübergang setzt sich aus verschiedenen Anteilen zusammen. Der Hauptteil wird von den Kräften in der H-Brücke herrühren. Außerdem erhöht die Orientierung der zurückbleibenden Wassermolekeln die Aktivierung. Ferner wird während der Übergangszeit von etwa 10^{-14} sec die Umgebung der Brücke dem veränderten Feld nicht folgen können, so daß der Potentialberg beim Übergang eine unsymmetrische Form hat. Da wir q nicht berechnen, sind diese Effekte für uns ohne Bedeutung. Wesentlich ist nur, daß die Aktivierungsenergie in der neuen Ruhelage stets dissipiert, was nach den allgemeinen Erfahrungen bei Platzwechseln auch der Fall ist. q hat also die Bedeutung des Aktivierungsberges von der Anfangslage aus gerechnet.

Experimentell findet man [vgl. z. B. Kohlrausch³⁹⁾ 40)] für die Ramanfrequenzen der behinderten Translation und Rotation in Wasser sowie der Protonen in den Wasserstoffbrücken ν_{0T} , ν_{0R} und ν_{0H} die in Tabelle 13 angegebenen Werte. Zur späteren Verwendung (vgl. V, 9) sind die Werte für D_2O mit angegeben.

Die Translationsschwingungen von 200 cm^{-1} sind offenbar zu langsam, um die Verhältnisse wiedergeben zu können. Den Rotationsfrequenzen ν_{0R} entsprechen Stoßzahlen $j_{0R} = 2\nu_{0R}$, die bei H_2O im Bereich 640–2040 liegen, der durchaus den Werten von j_0I und j_0II aus unserer Formel (52) entspricht. Also könnte die Dissoziation und Assoziation von H-Brücken geschwindigkeitsbestimmend sein.

Die Frequenz ν_{0H} des Protons in der Brücke, die gleich seiner Stoßzahl j_0 ist, ist ebenfalls innerhalb der Fehler mit den j_0I , II Werten aus unserer Formel verträglich. Daher könnten auch Protonenübergänge über die Brücke geschwindigkeitsbestimmend sein. Schließlich ist denkbar, daß beide Stoßzahlen in der gleichen Größenordnung liegen und daher beide die Geschwindigkeit beeinflussen. Dann müßten sie wegen der ähnlichen j_0 -Werte auch sehr ähnliche Aktivierungsenergien haben, so daß sich auch hier an der exponentiellen Temperaturabhängigkeit nichts Wesentliches ändern würde, wie in (V, 1) postuliert. Im allgemeinen

Tabelle 13
Gemessene Ramanfrequenzen von leichtem und schwerem Wasser^{39) 40)}
Frequenzen für behinderte Translation ν_{0T} , behinderte Rotation ν_{0R} , Frequenz in der Brücke ν_{0H} , in cm^{-1}

	ν_{0T}	ν_{0R}	ν_{0H}
H_2O	~ 200	320–1020	3440
D_2O	~ 190	250–730	2515

richtet sich jedoch die Geschwindigkeit nach dem Prozeß mit der größeren Aktivierung. Man muß hieraus folgern:

Die Frage, ob die Assoziation von H-Brücken oder Übergang von Protonen über diese Brücken geschwindigkeitsbestimmend ist, läßt sich mit der Beziehung (52) für die Extrabeweglichkeit nicht entscheiden. Beide Möglichkeiten sind mit unseren Ergebnissen verträglich und die Werte von j_0 , die sich aus unserer Beziehung ergeben, stimmen gut mit den entsprechenden gemessenen Ramanfrequenzen des Wassers überein.

Die um 560 cal/Mol höhere Aktivierung q des OH^- -Ions, verglichen mit dem H^+ -Ion (vgl. V 3), läßt sich in dem Fall, daß Protonenübergänge über H-Brücken geschwindigkeitsbestimmend sind, auf die in (III, 4) erörterten von Huggins angegebenen Gründe zurückführen, insbesondere darauf, daß beim OH^- -Ion das Proton nicht zwischen neutralen, sondern zwischen negativ geladenen Resten springt. Die Coulombpotentiale erhöhen den Aktivierungsberg. Sind hingegen die Brückenassoziationen geschwindigkeitsbestimmend, so müßte das größere q auf eine größere Assoziations- und Dissoziationsaktivierung von H-Brücken an OH^- -Ionen zurückgeführt werden. Abgesehen von dem verschiedenen q gilt für OH^- -Ionen die gleiche Formel (52) wie für H^+ -Ionen⁴¹⁾ (vgl. V, 3).

³⁹⁾ Kohlrausch, Ramanspektren, Hd. u. Jahrb. der chem. Physik Bd. 9, VI.

⁴⁰⁾ Cross, Burnham u. Leighton, J. Amer. chem. Soc. 59, 1134 (1937).

⁴¹⁾ Es sei darauf hingewiesen, daß den drei absprungfähigen Protonen des H_3O^+ -Ions die drei freien Koordinationsstellen des Sauerstoffs, der die Koordinationszahl 4 hat, beim OH^- -Ion entsprechen.

8) Die Druckabhängigkeit der Extrabeweglichkeit⁴²⁾

In Abschnitt (IV, 2) sahen wir, daß die Extrabeweglichkeit des H^+ -Ions mit zunehmendem Druck zunimmt. Wir wollen prüfen, ob der Druckverlauf mit unserer Hypothese in Einklang steht, daß sich der Eisstrukturanteil nicht am Extraleitungsmechanismus beteiligt. Man erkennt aus Abb. 11, daß der Verlauf der Extrabeweglichkeit bei 30° keinen einfachen Zusammenhang mit dem Verlauf bei 75° zeigt.

Es sind insgesamt folgende Einflüsse des Druckes auf die Extrabeweglichkeit nach unserer Gl. (52) in Rechnung zu stellen:

a) Durch den Druck werden die H-Brücken verkürzt. Die Aktivierung für Protonenübergänge sinkt daher, und die Extrabeweglichkeit nimmt zu, falls der Protonenübergang geschwindigkeitsbestimmend ist. Über den Druckverlauf der Aktivierungsverminderung ist nichts genaues bekannt; da jedoch der Gesamt-

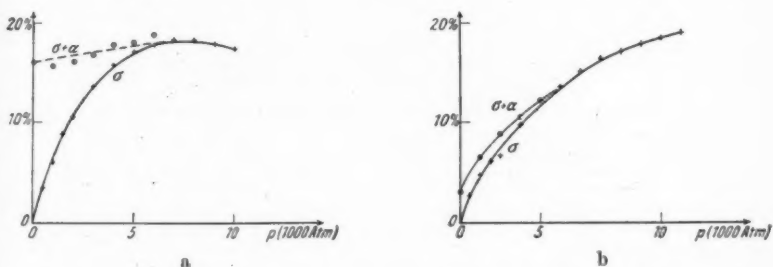


Abb. 11. Prozentuale Erhöhung der Extrabeweglichkeit σ in Abhängigkeit vom Druck nach Tabelle 4. Einfluß des Zusammenbrechens der Eisstruktur $\sigma + \alpha$ (vgl. Tabelle 14) in Abhängigkeit vom Druck. a: $30^\circ C$, b: $75^\circ C$

einfluß des Druckes auf die Extrabeweglichkeit von der Größenordnung 1%/1000 Atm. ist und einer Aktivierungsverminderung von nur 6 cal/1000 Atm. entspricht, darf man erwarten, daß dieser Effekt bis zu einigen tausend Atmosphären linear ist (c = Konstante):

$$u_{T,p} = u_{T,o} e^{\frac{cp}{T}} = u_{T,o} \left(1 + \frac{cp}{T}\right). \quad (55)$$

Würde die Gl. (55) die Temperaturabhängigkeit des Druckeinflusses richtig beschreiben, so sollte die Erhöhung der Extrabeweglichkeit durch den Druck bei $75^\circ C$ nur um 15% geringer sein als bei $30^\circ C$. Der Temperatureinfluß wäre also sehr gering. Aus Abb. 11 geht jedoch hervor, daß der Druckverlauf bei $30^\circ C$ völlig andersartig als bei $75^\circ C$ ist. Die Verkürzung der H-Brücken kann also sicher nicht allein für die Druckabhängigkeit verantwortlich gemacht werden. Der Verlauf bei $30^\circ C$ zeigt bei etwa 6000 Atm. einen ausgesprochenen Sättigungseffekt. Dieser ist jedoch als Folge der Erniedrigung der Aktivierung unverständlich. Denn es

⁴²⁾ Vgl. hierzu die Diskussion zwischen Ulich und Wulff zur Arbeit⁴²⁾.

wäre nicht einzusehen, weshalb die Erniedrigung der Aktivierung aufhören soll, wenn sich q von 2440 auf 2340 cal/Mol erniedrigt hat, wie es der gemessenen Erhöhung der Extrabeweglichkeit u^+ (bei 6000 Atm. und 30° C) um 18% entsprechen würde.

b) Außerdem beeinflusst der Druck die Konzentration der verschiedenen Assoziante. Da der Eisstrukturanteil ein um etwa 10% größeres Volumen einnimmt als die übrigen Assoziante, zerbrechen zunächst die Achtermolekeln.

Wir geben den Anteil der Eisstruktur nach Eucken in % in Abhängigkeit vom Druck an. Da Zisman die Druckabhängigkeit von bei 30° und 75° C gemessen hat, sind die Werte bei 30° zwischen Euckens Werten von 20° und 40° C, die Werte bei 75° zwischen denen bei 60° und 80° C linear interpoliert. Eucken hat sie aus seiner Berechnung I gewonnen. In Tabelle 14 sind diese Anteile sowie die Größe $\alpha = 100 \left(\frac{1}{1-\gamma_8} - 1 \right)$, die wir später benötigen, eingetragen.

Tabelle 14
Eisstrukturanteil in Abhängigkeit von Druck und Temperatur nach Eucken²⁾

p Atm.	100 · γ_8		α_{30°	α_{75°
	30° C	75° C		
0	13,8	3,0	16	3,0
1000	8,5	2,0	9,5	2,0
2000	5,2	1,3	5,5	1,3
3000	3,1	0,7	3,2	0,7
4000	1,8	0,4	2	0,4
6000	0,7	0,1	1	0,1
8000	0,2	—	0	—

Während die Gesamtzahl der Brücken sinkt, wenn der Eisstrukturanteil zusammenbricht, steigt die Anzahl der Brücken in Kettenassoziaten. Wir wollen hierfür zunächst annehmen, daß sich die Achtermoleküle auf die übrige Struktur so verteilen, daß letztere die gleiche prozentuale Zusammensetzung hat wie mit Achtermolekeln.

c) Außerdem wird die Zusammensetzung der übrigen Struktur durch den Druck beeinflusst. Nimmt man mit Eucken an, daß die Zweierassoziate die kleinsten sind und die Viererassoziate erhöhten Raumbedarf haben, so wird sich der Druckeinfluß auf die Zahl der Brücken bei 30° und 75° folgendermaßen unterscheiden:

Bei 30° C sind 10% Einer-, 45% Zweier- und 30% Vierermolekeln vorhanden, während bei 75° C 20% Einer-, 54% Zweier- und 23% Viererassoziate vorliegen. Das Verhältnis der Einer- zu den Vierermolekeln ist bei 75° dreimal so groß wie bei 30°.

Durch den Druckeinfluß werden folgende Prozesse begünstigt:



d. h.: Zahl der Brücken steigt,



d. h.: Zahl der Brücken sinkt.

Bei 30° wird (56b) überwiegen, während bei 75° , wo mehr Einermolekeln als Vierermolekel vorhanden sind, (56) überwiegen wird. Sättigungseffekte, etwa durch vollständiges Verschwinden der Einermolekel nach Vorgang (56a), werden erst bei höheren Drucken auftreten, da dort die geringsten Volumendifferenzen zwischen den niedrigen Assoziaten ins Spiel kommen. Wir haben daher auch durch die Konzentrationsänderungen der niedrigen Assoziat im Druckbereich 0–6000 Atm. einen annähernd linearen Einfluß des Druckes auf die Extradbeweglichkeit zu erwarten.

Auch von etwa unberücksichtigten Effekten wird man erwarten können, daß sie wegen der Kleinheit der Erhöhung von u^+ im Druckbereich bis 6000 Atm. etwa linear verlaufen.

Die Abweichungen von der Linearität in diesem Bereich sind also auf das Zusammenbrechen der Eisstruktur zurückzuführen.

Aus Abb. 11 ist ersichtlich, daß demnach offenbar die Extradbeweglichkeit zunimmt, wenn Achtermoleküle zerbrechen. Das ist nicht mit der Annahme verträglich, daß sie sich am Leitungsmechanismus beteiligen, da in diesem Fall die Zahl der wirksamen Brücken abnehmen sollte. Beteiligen sie sich hingegen nicht, so nimmt die Zahl der wirksamen Kettenassoziatbrücken beim Zusammenbrechen der Eisstruktur zu. Bei vollständigem Verschwinden der letzteren würde daher die Zahl der wirksamen Brücken um

$$\alpha = 100 \left(\frac{1}{1 - \gamma_s} - 1 \right) \%$$

zunehmen. Addiert man diesen Wert von α zu der gemessenen Erhöhung σ der Extradbeweglichkeit hinzu, so sollte also die verbleibende Kurve allein auf die Effekte a) und b) zurückzuführen sein, und daher einen linearen Verlauf mit dem Druck im Bereich 0–6000 Atm. zeigen, sowie bei $30^\circ C$ schwächer ansteigen als bei $75^\circ C$ (vgl. b).

σ ist aus Tabelle 4 zu entnehmen, α ist in Tabelle 15 mit eingetragen.

In Abb. 11 ist $\sigma + \alpha$ gegen p aufgetragen. Man erkennt, daß die Linearität zwischen 0 und 6000 Atm. — insbesondere bei $30^\circ C$ — bei $\sigma + \alpha$ weit besser gewahrt ist als bei σ allein. Man kann also tatsächlich den Sättigungsverlauf der Kurve für σ durch das Zusammenbrechen der Eisstruktur erklären. Da die Werte für α in Tabelle 15 nicht völlig ausgeglichen sind, treten leichte Schwankungen von $\sigma + \alpha$ auf. Bei höheren Drucken (>6000 Atm.) bleiben Abweichungen von der Linearität, die aber wesentlich geringer sind als bei der ursprünglichen Kurve für σ_{30° und die auch zu erwarten sind, da hier die relative Erhöhung der Beweglichkeit nicht mehr klein gegen 1 ist.

Wir schließen hieraus, daß der Druckverlauf der Extradbeweglichkeit ein weiteres Argument dafür ist, daß sich die Eisstruktur nicht an der Extraleitung beteiligt.

9) Das D^+ -Ion

Das schwere Wasser D_2O hat sehr ähnliche Eigenschaften wie das gewöhnliche Wasser. Die Struktur des D_2O entspricht etwa der des H_2O bei etwas niedrigerer Temperatur (vgl. z. B. ³⁷⁾). So liegt z. B. das Dichtemaximum von H_2O bei $4^\circ C$, von D_2O bei $12,5^\circ C$.

Eucken hat auch für D_2O nach dem in (V, 4) besprochenen Verfahren die analytischen Molenbrüche $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3, \gamma_4$ der Assoziatete berechnet. Um einen unmittelbaren Vergleich von H_2O und D_2O zu ermöglichen, ist auch für H_2O erneut eine Tabelle berechnet worden, deren Werte zwischen I und II der Tabelle 7 liegen.

Da nach unserer Theorie für die Beweglichkeit gilt

$$u^+ = \frac{j_0}{6kT} e^{-\frac{a}{kT}} \left(\frac{1}{2} (\gamma_2 + 1,5 \gamma_4) \right) \quad (52)$$

berechnen wir den Struktureinfluß $\gamma_2 + 1,5 \gamma_4$ (Zahl der Brücken in den Kettenassoziaten) sowie ihre Verhältnisse V von H_2O zu D_2O

$$V = \frac{(\gamma_2 + 1,5 \gamma_4)_{H_2O}}{(\gamma_2 + 1,5 \gamma_4)_{D_2O}} \quad (57)$$

In Tabelle 15 sind Euckens γ -Werte sowie $\gamma_2 + 1,5 \gamma_4$ und V eingetragen⁴³⁾.

Tabelle 15

Analytische Molenbrüche der Assoziatete in leichtem und schwerem Wasser; $(\gamma_2 + 1,5 \gamma_4) = f_0(T)$ und V [vgl. Gl. (57)], nach Eucken

$T^\circ C$	$\gamma_1 \cdot 10^4$	$\gamma_2 \cdot 10^4$	$\gamma_3 \cdot 10^4$	$\gamma_4 \cdot 10^4$	$f_0(T)$	V
0 H_2O	0470	3400	2930	3200	7795	1,062
D_2O	0400	3050	2850	3700	7325	
20 H_2O	0760	4190	3115	1940	8863	1,021
D_2O	0684	3910	3185	2218	8687	
40 H_2O	1119	4790	3013	1077	9310	1,022
D_2O	1070	4705	2990	1235	9190	
60 H_2O	1542	5195	2705	0533	9250	0,988
D_2O	1482	5068	2863	0593	9361	
80 H_2O	2004	5400	2285	0311	8827	0,979
D_2O	1962	5272	2500	0265	9022	
100 H_2O	2480	5411	1965	0143	8358	0,994
D_2O	2495	5333	2047	0123	8403	

Man findet, daß $V \sim 1$ ist und daher der Faktor $\frac{1}{2} (\gamma_2 + 1,5 \gamma_4)$, der die Zahl der Brücken in den Kettenassoziaten mißt, zwischen 20° und $100^\circ C$ auf $\pm 2\%$ bei H_2O und D_2O der gleiche ist; nur bei $0^\circ C$ ist er bei D_2O um 6% kleiner als bei H_2O .

⁴³⁾ Wir danken Herrn Professor Eucken vielmals für die freundliche Mitteilung seiner für D_2O berechneten Daten vor der Publikation.

Wenn sich für $u_D^+ = (u_{D^+} - u_{Na^+})_{D_2O}$ und $u_H^+ = (u_{H^+} - u_{Na^+})_{H_2O}$ verschiedene Werte ergeben, liegt das also nach Gl. (52) vorwiegend an Unterschieden der Aktivierung q oder des Stoßfaktors j_0 oder an beiden.

Experimentelle Werte für die Beweglichkeit in schwerem Wasser liegen nur bei 18° C und 25° C vor.

a) Tronstad und Stockland⁴⁴⁾ bestimmen bei 18° C

$$u_{D^+} = 220,4; u_{Na^+} = 34,9.$$

Damit wird

$$\frac{(u_{H^+} - u_{Na^+})_{H_2O}}{(u_{D^+} - u_{Na^+})_{D_2O}} = \frac{u_H^+}{u_D^+} = \frac{270,5}{185,5} = 1,458.$$

b) Longworth und MacInnes⁴⁵⁾ bestimmen bei 25° C:

$$u_{D^+} = 250,05; u_{Na^+} = 41,64.$$

Damit wird

$$\frac{u_H^+}{u_{D^+}} = \frac{299}{208,4} = 1,432.$$

c) Ferner finden Frivold, Hassel und Hetland⁴⁶⁾ bei 25° C:

$$u_{DCl} = 312,6; u_{NaCl} = 104,4.$$

Damit wird

$$\frac{u_H^+}{u_D^+} = \frac{299}{208,2} = 1,433.$$

Das Verhältnis der Extrabeweglichkeiten von leichten zu schweren Wasserstoffionen ist also 1,458 bei 18° C und 1,433 bei 25° C; das Verhältnis V in den Zahlen der wirksamen Brücken ergab sich (vgl. Tabelle 15) zu 1,062 bei 0°, 1,021 bei 20° und 1,012 bei 40° C. Experimentell ändert sich das Verhältnis von 1,458 auf 1,433, also um 1,8%. Die geringfügigen Unterschiede liegen vermutlich sowohl bei Euckens Molenbrüchen als auch bei den gemessenen Werten der Beweglichkeiten im Fehlerbereich und lassen daher keine weiteren Schlüsse zu. Subtrahiert man mit Rücksicht auf V_{25° (Tabelle 15) von den experimentellen Werten 1,458_{18°} und 1,433_{25°} etwa 2%, so erhält man im Rahmen eines sehr engen Fehlerbereiches den Wert $1,414 = \sqrt{2}$.

Nach Gl. (52) ist also

$$\frac{u_H^+}{u_D^+} = \frac{\left(j_0 e^{-\frac{q}{kT}}\right)_H}{\left(j_0 e^{-\frac{q}{kT}}\right)_D} = \sqrt{2}.$$

⁴⁴⁾ Tronstad u. Stockland, Kong. Norsk. Vidensk. Selsk. Forh. 20. Nr. 38 141/144, 1938; Chem. Zbl. 1938, I, 4424.

⁴⁵⁾ Longworth u. MacInnes, J. Amer. chem. Soc. 59, 1666 (1937).

⁴⁶⁾ Frivold, Hassel u. Hetland, Avh. Norske Vidensk.-Akad. Oslo, Math.-naturwiss. Kl. Nr. 19, 1942; Chem. Zbl. 1943 I, 2073.

Es bleibt die Frage, ob das Verhältnis auf Unterschiede in j_0 oder in q zurückzuführen ist.

a) Sind Protonensprünge über Wasserstoffbrücken geschwindigkeitsbestimmend, so ist $j_0 = \nu_{0H}$, die Protonenfrequenz in der Brücke. Das Deuteron hat eine Frequenz, die klassisch bei gleichem Potentialverlauf um die Wurzel des Massenverhältnisses, also $1/\sqrt{2}$ kleiner ist.

Aus Tabelle 13 ist ersichtlich, daß wirklich die gemessenen Ramanfrequenzen für ν_{0H} und ν_{0D} ungefähr das Verhältnis $\sqrt{2}$ zueinander haben. Das Verhältnis u_H^+/u_D^+ sollte hiernach nicht wesentlich temperaturabhängig sein.

b) Ist die Bildungs- und Dissoziationsgeschwindigkeit der Wasserstoffbrücken geschwindigkeitsbestimmend, so kommt es darauf an, ob sie vorwiegend durch Translations- oder Rotationsschwingungen zustande kommen. Rotationsschwingungen haben eine höhere Frequenz als Translationsschwingungen (für j_{0R} und j_0^I , vgl. Tabelle 13), und nur die Rotationsfrequenzen passen zu den aus unserer Beziehung (52) ermittelten Werten für j_0 . Daher ist wie in Abschnitt (V, 7) erwogen, die Dissoziation und Brückenbildung wahrscheinlich durch Rotationsschwingungen bedingt. Bei gleichem Potentialverlauf wäre dann klassisch das Verhältnis der j_{0R} bei H_2O und D_2O gleich dem Verhältnis der Wurzeln aus den Trägheitsmomenten von H_2O und D_2O , also praktisch wieder $\sqrt{2}$. Man erkennt aus Tabelle 13, daß auch hier die experimentellen Werte von j_{0R} bei H_2O etwa um dieses Verhältnis größer sind als bei H_2O . Auch in diesem Falle wäre das Verhältnis nicht temperaturabhängig.

c) Wir sahen schon in Abschnitt (V, 7), daß die Zurückführung der Brückenbildungsfrequenz auf Translationsschwingungen auf zu kleine Werte von j_0 führt, um nach Gl. (52) das experimentell ermittelte u^+ wiedergeben zu können. Wir wollen diesen Fall hier trotzdem diskutieren.

Die Frequenzen der Translationsschwingungen von H_2O und D_2O sind einander wegen der annähernd gleichen Massen ungefähr gleich (nach Tabelle 13: 200 bzw. 190 cm^{-1}). Hier müßte also das Verhältnis 1,41 auf verschiedene Aktivierung bei H und D zurückgeführt werden; die Aktivierung der Dissoziation müßte bei D_2O um 208 cal/Mol höher als bei H_2O sein. Das Verhältnis u_H^+/u_D^+ wird hierdurch temperaturabhängig, sinkt aus diesem Grunde aber zwischen 20° und 100°C nur um 3,6%. Dies liegt kaum außerhalb des Bereiches, der durch Struktureinflüsse (Tabelle 15) zu erwarten sind. Es würde daher wohl schwierig sein, aus einer genauen Untersuchung des Temperaturverlaufes darauf zu schließen, ob das q oder j_0 in Gl. (52) bei leichtem und schwerem Wasser verschieden ist. Es ist stets für u_H^+/u_D^+ der Wert 1,4 zu erwarten.

Da jedoch die aus Gl. (52) und den experimentellen Werten von u^+ errechneten Werte von j_0 nur Rotations- oder Protonenfrequenzen entsprechen, würde annähernd gleiches q und das nach a) und b) um $\sqrt{2}$ verschiedene j_{0R} bzw. j_{0H} die Experimente richtig deuten.

10) Diskussion möglicher Gründe für die Nichtbeteiligung der Eisstruktur

Wir hatten aus der Druck- und Temperaturabhängigkeit der Extrabeweglichkeit geschlossen, daß sich der Eisstrukturanteil — also der Teil des Wassers, der

z. B. für seine Volumenanomalien verantwortlich zu machen ist — am Bewegungsmechanismus nicht beteiligt.

Der Eisstrukturanteil besteht nach der Auffassung von Eucken im wesentlichen aus ringförmig geschlossenen Achtermolekeln. Es ist jedenfalls plausibel, daß ringförmig geschlossene Systeme von H-Brücken für die Eisstruktur charakteristisch sind.

Nach Eucken bilden die Sauerstoffkerne das in Abb. 12 angegebene räumliche Schema, also zwei Sechserringe, die vier Moleküle gemeinsam haben. Es



Abb. 12. Lage der Sauerstoffatome beim Achtermolekül. Die Striche stellen „innere“ Wasserstoffbrücken dar

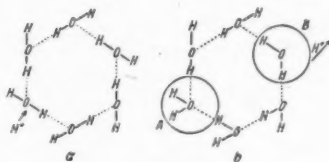


Abb. 13. Protonenübergang über Ringassoziate

genügt für die folgenden formalen Überlegungen, die Verhältnisse an Sechserringen zu betrachten, die sich schematisch, wie in Abb. 13a angegeben, darstellen lassen.

Die Behauptung, daß sich die Achtermolekeln nicht beteiligen, kommt der Unmöglichkeit eines Überganges der in Abb. 13 angegebenen Art gleich. Folgende Gründe für die Unmöglichkeit dieses Prozesses stehen zur Diskussion:

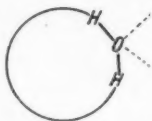
a) Es könnte notwendig sein, daß die Protonensprünge über die H-Brücken im Ring „synchron“ erfolgen müßte. Hierdurch könnte sich die notwendige Aktivierung auf das n -fache erhöhen. Dann fallen die Eisassoziate praktisch aus.

b) Zum Ansprung eines Protons an ein Achtermolekül muß eine H-Brücke vom Achtermolekül nach außen, also mindestens ein Neunerassoziat existieren. In den Berechnungen von Eucken kommen Neunerassoziate gar nicht vor, und Eucken zeigte (vgl. V, 4), daß größere Assoziate selten sind. Stellt man sich ganz auf Euckens Standpunkt, so wäre die Existenz von H-Brücken an einem Achtermolekül, das ja vermutlich nur wegen seiner geschlossenen Gestalt stabil ist, sehr selten. Dies bedeutet aber, daß die „Ansprungswahrscheinlichkeit“ sehr klein ist, die Achterassoziate würden von den Protonen umgangen.

c) Eine weitere mögliche Ursache, die physikalisch am plausibelsten erscheint, liegt in der Unsymmetrie des skizzierten Überganges $a \rightarrow b$ in Abb. 13. Im ursprünglichen Ring (a) liegt an jedem Sauerstoffatom ein äußeres Proton sowie an den beiden Brücken im Ring bei jedem O je ein benachbartes und ein entferntes Proton. Bei dem Übergang $a \rightarrow b$ legt sich ein zweites äußeres Proton an ein Atom, an, es entsteht an der Stelle A die Konfiguration



während an der Stelle *B*, von der ein Proton abspringt, die Konfiguration:



entsteht.

Hierdurch wird die ganze Symmetrie des Ringes, auf der vermutlich seine Stabilität beruht, gestört (Abb. 13b). Aus diesem Grunde werden solche Übergänge nicht möglich sein.

Die Zurückführung der Unmöglichkeit der Extraleitfähigkeit durch den Eisstrukturanteil auf die ringförmige Anordnung ist ein Argument für die Realität der Euckenschen Achtermolekel.

Göttingen, Max Planck-Institut für Physik.

(Bei der Redaktion eingegangen am 25. 6. 1949.)

Zur Theorie der Radialschwingungen der Elektronen in einer Elektronenschleuder

Von **Helmut Jahn** und **Hans Kopfermann**

(Mit 7 Abbildungen)

Max v. Laue zum 70. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht

Aus den Bewegungsgleichungen eines Elektrons in dem elektromagnetischen Feld einer Elektronenschleuder werden Näherungsformeln für die Schwingungen der Elektronen um ihre Momentankreise bei endlicher Amplitude, im besonderen die Dämpfung dieser Amplituden angegeben und auf das Feld der 6 MeV-Elektronenschleuder der Siemens-Reiniger-Werke angewandt.

Einleitung

Steenbeck und Spenke¹⁾, Kerst und Serber²⁾, Flügge³⁾ und Touschek⁴⁾ haben das Problem der kleinen Schwingungen eines Elektrons um den stabilen Kreis $r = r_s$ (Sollkreis) der Elektronenschleuder behandelt. Ihre Ergebnisse lassen sich, wenn man unter

$$\left. \begin{aligned} B &= B(r) \cdot \sin 2\pi \nu t \text{ die magnetische Kraftflußdichte} \\ \Phi &= \Phi(r) \cdot \sin 2\pi \nu t \text{ den magnetischen Fluß} \end{aligned} \right\} \text{ in der Mittelebene}$$

ω_r die radiale und ω_z die axiale Schwingungsfrequenz versteht, kurz dahin zusammenfassen:

Wenn das Elektronenschleuderfeld der Wideroeschen 1:2-Bedingung

$$A(r_s) = 2\pi r_s^2 B(r_s) - \Phi(r_s) = 0 \quad (1)$$

und in Sollkreisnähe der radialen Stabilisierungsbedingung

$$1 + \frac{r}{B} \frac{\partial B}{\partial r} = 1 - n > 0 \quad (2a)$$

sowie der axialen Stabilisierungsbedingung

$$\frac{r}{B} \frac{\partial B}{\partial r} = -n < 0 \quad (2b)$$

genügt⁵⁾, so können die Elektronen um den Sollkreis kleine Schwingungen in

¹⁾ M. Steenbeck u. A. Spenke, Unveröffentlicht, 1935.

²⁾ D. W. Kerst u. R. Serber, Physic. Rev. **60**, 53 (1941).

³⁾ S. Flügge, Unveröffentlicht, 1943.

⁴⁾ B. Touschek, Göttinger Diplomarbeit 1946.

⁵⁾ Aus (2) folgt als praktische Lösung für die r -Abhängigkeit der Kraftflußdichte

$$B(r) = \frac{\text{const}}{r^n} \text{ mit } 0 < n < 1.$$

radialer und axialer Richtung ausführen, deren Frequenzen mit der Umlauffrequenz ω in der Beziehung stehen:

$$\beta_r = \frac{\omega}{\omega_r} = \frac{1}{\sqrt{1-n}}; \quad \beta_z = \frac{\omega}{\omega_z} = \frac{1}{\sqrt{n}}. \quad (3)$$

Die Schwingungen sind gedämpft; zwischen ihrer Amplitude a und dem Elektronenimpuls p besteht die Bedingung:

$$\frac{\Delta a}{a} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta p}{p}, \quad (4)$$

die sowohl im relativistischen als im unrelativistischen Bereich gilt.

In der Praxis treten aber nicht nur kleine Schwingungen auf, sondern es werden — vor allem durch das Einschießen der Elektronen vom Rande her — Schwingungen mit erheblichen Amplituden angefacht. Untersuchungen derartiger Schwingungsvorgänge stammen von Bothe⁶⁾, Dänzer⁷⁾ und Touschek⁸⁾ und sind am eingehendsten von Gund⁹⁾ durchgeführt worden. Insbesondere hat sich Gund mit der Amplitudenabnahme beliebiger Schwingungen beschäftigt und für den von ihm konstruierten Apparat numerische Angaben darüber gemacht.

Es ist das Ziel der vorliegenden Arbeit, eine in sich geschlossene Theorie solcher Schwingungsvorgänge mit besonderer Berücksichtigung der „Dämpfung“ der Amplituden zu entwickeln und die Gültigkeit der kleinen Schwingungen ihr gegenüber abzugrenzen.

Radiale Schwingungen in der Mittelebene des Elektronenschleuderfeldes

Für die meisten Zwecke genügt es, die radialen Schwingungen in der Mittelebene des Elektronenschleuderfeldes zu betrachten, da die beim Einschießen erzeugten axialen Schwingungen immer relativ klein bleiben. Wählt man daher Zylinderkoordinaten zur Behandlung des Problems und beschränkt man sich auf die Ebene $z=0$ (siehe Abb. 1), so gelten für ein ungestörtes Elektron die Bewegungsgleichungen:

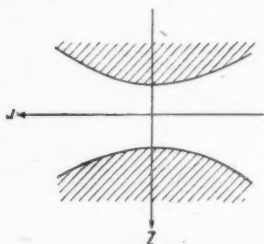


Abb. 1. Schematischer Schnitt durch die Polschuhe mit Koordinatensystem

$$\frac{d}{dt}(m \dot{r}) = m r \dot{\varphi}^2 - e r \dot{\varphi} B \quad (5a)$$

$$\frac{d}{dt}(m r^2 \dot{\varphi}) = -e r \mathcal{E} + e r \dot{r} B. \quad (5b)$$

Dabei bedeuten:

$$\mathcal{E} = -\frac{1}{2\pi r} \frac{\partial \Phi}{\partial t} \quad (5c)$$

und

$$\Phi = \int_0^r B(\varrho) 2\pi \varrho d\varrho \cdot \sin 2\pi \nu t. \quad (5d)$$

elektrische Wirbelfeldstärke und
magnetischer Fluß in der Mittelebene

⁶⁾ W. Bothe, Unveröffentlicht 1944.

⁷⁾ H. Dänzer, FIAT-Rev. Bd. Kernphysik, 1948.

⁸⁾ B. Touschek, Göttinger Diplomarbeit 1946.

⁹⁾ K. Gund, Göttinger Dissertation 1947.

Die Integration von (5b) läßt sich streng durchführen. Es ist:

$$m r^2 \dot{\varphi} = \frac{e}{2\pi} \Phi + C \quad (6)$$

was man nach Gund¹⁰⁾ zweckmäßigerweise schreibt:

$$m r \dot{\varphi} = p_{\varphi} = \frac{C}{r} + \frac{e}{2\pi r} \Phi. \quad (6a)$$

Gl. (6a) stellt für $t = \text{const}$ in der p_{φ} - r -Ebene eine Kurvenschar dar (siehe Abb. 2, oben), deren einzelne Vertreter sich durch den Wert der Integrationskonstanten C unterscheiden. Da der zeitliche Anstieg des magnetischen Feldes sehr langsam — verglichen mit den Umlaufzeiten der Elektronen — vor sich geht, kann man für viele der nachfolgenden Betrachtungen die p_{φ} -Kurven als zeitlich konstant ansehen.

Unter der Voraussetzung, daß (1) und (2) erfüllt sind, läßt sich leicht zeigen, daß in dem weiten Bereich um den Sollkreis, in dem die Funktion

$$K(r) = 1 + \frac{r}{B} \frac{\partial B}{\partial r}$$

positiv ist, die p_{φ} -Kurven Mulden bilden, deren Minima ($r = r_m$) auf der Kurve

$$p_{\varphi}^m = e r_m B(r_m, t) \quad (7)$$

liegen. Dieser Bereich, das stabilisierende Gebiet, wird vom äußeren und inneren Grenzkreis abgeschlossen, wo $K(r)$ durch Null geht. Die Steigung $\partial p_{\varphi} / \partial r$ der p_{φ} -Kurven ist unmittelbar ein Maß für die Radialkraft, die das Feld auf die Elektronen ausübt. Aus (6a) folgt nämlich:

$$\frac{\partial p_{\varphi}}{\partial r} = -\frac{1}{r} \left(\frac{C}{r} + \frac{e}{2\pi r} \Phi \right) + \frac{e}{2\pi r} \frac{\partial \Phi}{\partial r} = -\frac{1}{r} (p_{\varphi} - e r B)$$

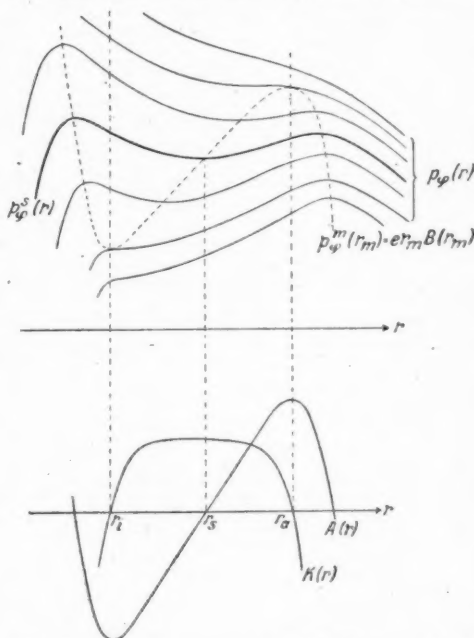


Abb. 2. p_{φ} - r -Diagramm einer Elektronenschleuder (qualitativ)

¹⁰⁾ K. Gund, Nachr. d. Akad. d. Wiss. Göttingen, Math.-Naturwiss. Klasse 1946.

und da nach (5a): $\frac{d}{dt}(m\dot{r}) = \dot{\varphi}(m r \dot{\varphi} - e r B)$ ist, kann man auch schreiben:

$$\frac{d}{dt}(m\dot{r}) = -\dot{\varphi} r \frac{\partial p_{\varphi}}{\partial r}. \quad (5e)$$

Die Krümmung $\partial^2 p_{\varphi} / \partial r^2 = \frac{e B}{r} K(r)$ gibt Auskunft über die Güte der Stabilisierung.

Bei genauer Kenntnis von $B(r)$ und $\mathcal{E}(r)$ läßt sich für jede Elektronenschleuder ein p_{φ} - r -Diagramm zeichnen, wie es etwa in Abb. 2 (oberer Teil) angedeutet ist.

Um die langsame zeitliche Veränderung der p_{φ} -Kurven zu übersehen, eliminieren wir die Konstante C aus (6a). Für $r = r_m$ wird aus (6), wenn man nach C auflöst und (7) berücksichtigt:

$$C = \frac{e}{2\pi} [2\pi r_m^2 B(r_m, t) - \Phi(r_m, t)] = \frac{e}{2\pi} A(r_m) \sin 2\pi \nu t^{11}). \quad (8)$$

Für den Sollkreis, an dem $A(r) = 0$ ist (siehe Gl. (1)), wird $C = 0$; für alle p_{φ} -Kurven oberhalb dieser ausgezeichneten Kurve $p_{\varphi}^*(r, t)$ ist $C > 0$, für alle darunterliegenden ist $C < 0$.

Mit (8) ergibt (6a):

$$p_{\varphi} = \frac{e}{2\pi r} [A(r_m) + \Phi(r)] \sin 2\pi \nu t. \quad (6b)$$

Hierin ist r_m eine ebenfalls langsam veränderliche Funktion von t , die dafür sorgt, daß die Lage des Minimums der betrachteten p_{φ} -Kurve mit der Zeit wandert.

Da $\frac{dC}{dt} = 0$ sein muß, folgt aus (8) für die Wanderungsgeschwindigkeit \dot{r}_m des Minimums einer p_{φ} Mulde:

$$\dot{r}_m = -\frac{A(r_m) 2\pi \nu \cos 2\pi \nu t}{\partial A / \partial r_m \sin 2\pi \nu t}^{12}). \quad (9)$$

Wegen $\partial A / \partial r = 2\pi r B(r) \cdot K(r)$ kann man (9) auch die Form geben:

$$\dot{r}_m = -\frac{A(r_m) \nu \cos 2\pi \nu t}{r_m B(r_m) K(r_m) \sin 2\pi \nu t}. \quad (9a)$$

Da $A(r_m)$ für $r_m < r_s$ negativ, für $r_m > r_s$ positiv und $K(r)$ im ganzen stabilisierenden Gebiet positiv ist (siehe Abb. 2, unterer Teil), so folgt aus (9a), daß $-0 < 2\pi \nu t < \pi/2$ vorausgesetzt — die r_m der p_{φ} -Mulden gegen den Sollkreis hin wandern, und zwar um so schneller, je näher r_m an den Grenzkreisen liegt. Gleichzeitig werden, wie man aus der sinus-Abhängigkeit der Gl. (6b) ersieht, die Muldenwände steiler.

Bewegt sich zur Zeit t ein Elektron im Minimum einer p_{φ} -Mulde mit dem Impuls $p = p_{\varphi}^m(r_m, t)$ (siehe Abb. 2), so beschreibt es in erster Näherung einen Kreis mit $r = r_m$ (Momentankreis), der sich in zweiter Näherung langsam mit der Geschwindigkeit \dot{r}_m gegen den Sollkreis erweitert (bzw. verengt, falls $r_m > r_s$ ist).

¹¹⁾ Die Funktion $A(r) = 2\pi r B(r) - \Phi(r)$ stellt die Abweichung von der Widercebedingung dar.

¹²⁾ H. Kopfermann, *Ergeb. d. ex. Naturwiss.* Bd. 22, 1949.

Schießt man dagegen das Elektron an der Stelle $r_u < r_m$ senkrecht zum Radiusvektor ein ($p = p_\varphi(r_u, t)$), so schwingt es um den Momentankreis, dessen Radius gleich dem r_m seiner p_φ -Kurve ist. Im p_φ - r -Diagramm entspricht dieser Schwingung ein Pendeln auf der p_φ -Kurve um r_m zwischen den Umkehrpunkten r_u und r'_u (Abb. 2), wobei der Azimutalimpuls bei r'_u wiederum gleich dem Gesamtimpuls p ist. An allen übrigen Punkten der p_φ -Mulde existiert auch ein — allerdings kleiner — Betrag des Radialimpulses p_r entsprechend der Beziehung:

$$p_r = \sqrt{p^2 - p_\varphi^2} \approx \sqrt{2p(p - p_\varphi)}. \quad (10)$$

Der Azimutalwinkel φ , der bei einem Hin- und Hergang zurückgelegt wird, läßt sich nach Gund¹³⁾ aus dem p_φ - r -Diagramm graphisch ermitteln. Es ist:

$$\frac{r d\varphi}{dr} = \frac{p_\varphi}{p_r} = \sqrt{\frac{p_\varphi}{2(p - p_\varphi)}} \quad (11)$$

und daraus für eine Schwingung:

$$\Delta\varphi = 2 \int_{r_u}^{r'_u} \sqrt{\frac{p_\varphi}{2(p - p_\varphi)}} \frac{dr}{r} = 2\pi \beta_r. \quad (11a)$$

Das so gewonnene β_r unterscheidet sich zum Teil erheblich von dem der kleinen Schwingung (3).

Da in der kurzen Zeit einer Schwingung $A(r)$, $\frac{\partial A}{\partial r}$, $\cos 2\pi \nu t$ und $\sin 2\pi \nu t$ ihre Beträge nicht merklich ändern, kann man für die Abwanderung des Muldenminimums Δr_m pro Schwingungsdauer Δt in (9) an Stelle von \dot{r}_m den Differenzenquotienten benutzen und erhält in guter Näherung:

$$\Delta r_m = - \frac{A(r_m) 2\pi \nu \cos 2\pi \nu t}{\partial A / \partial r_m \sin 2\pi \nu t} \Delta t. \quad (9b)$$

Der Impulszuwachs pro Schwingung

Der Impulszuwachs, den das Elektron während einer vollen Schwingung durch die elektrische Wirbelfeldstärke erfährt, beträgt:

$$\Delta p = -e \int_{\Delta t} \mathcal{E} dt, \quad (12)$$

wobei das Integral über die Zeitdauer Δt einer Schwingung zu erstrecken ist. Unter den Bedingungen, unter denen (9b) abgeleitet wurde, gilt unter Berücksichtigung von (5c)

$$\Delta p = 2\pi \nu \cos 2\pi \nu t \int_{\Delta t} \frac{e \Phi(r)}{2\pi r} dt. \quad (12a)$$

¹³⁾ K. Gund, Nachr. d. Akad. d. Wiss. Göttingen, Math.-Naturwiss. Klasse, 1946.

Wegen $\frac{e\Phi(r)}{2\pi r} = \frac{\mathcal{F}_\varphi^s(r, t)}{\sin 2\pi \nu t}$ (siehe (6b)) und $dt = \frac{m r d\varphi}{\mathcal{F}_\varphi}$ folgt:

$$\Delta p = \frac{2\pi \nu \cos 2\pi \nu t}{\sin 2\pi \nu t} m \int \frac{\mathcal{F}_\varphi^s(r, t)}{\mathcal{F}_\varphi(r, t)} r d\varphi^{14).} \quad (12b)$$

Betrachten wir zunächst eine Schwingung um den Sollkreis, so hat man $p_\varphi(r, t) = p_\varphi^s(r, t)$ in (12b) zu setzen, und es wird unter Berücksichtigung von (11) und (11a)

$$\Delta p = \frac{2\pi \nu \cos 2\pi \nu t}{\sin 2\pi \nu t} m \int r d\varphi = \frac{2\pi \nu \cos 2\pi \nu t}{\sin 2\pi \nu t} m \bar{r} 2\pi \bar{r}. \quad (12c)$$

Zur Berechnung des Impulszuwachses, den das Elektron während einer Schwingung erfährt, kann man also seine wirkliche Bahn durch eine Kreisbahn mit dem Radius:

$$\bar{r} = \frac{\int r d\varphi}{\int d\varphi} = \frac{\int_{r_u}^{r_u'} \sqrt{\frac{p_\varphi}{2(p \cdot p_\varphi)}} dr}{\int_{r_u}^{r_u'} \sqrt{\frac{p_\varphi}{2(p - p_\varphi)}} \frac{dr}{r}} \quad (13)$$

ersetzen, den man nach (13) an Hand des p_φ - r -Diagramms durch graphische Integration ermitteln kann. Bewegt sich das Elektron auf dieser Kreisbahn mit dem Radius \bar{r} , so ist sein Azimutalimpuls

$$p_\varphi^s(\bar{r}, t) = \frac{m \bar{r} \Delta \varphi}{\Delta t} = \frac{m \bar{r} 2\pi \bar{r}}{\Delta t} \quad (14)$$

und man erhält an Stelle von (12c):

$$\Delta p = p_\varphi^s(\bar{r}, t) \frac{2\pi \nu \cos 2\pi \nu t}{\sin 2\pi \nu t} \Delta t. \quad (12d)$$

Dieses Ergebnis läßt sich nun leicht auf eine Schwingung um einen beliebigen Momentankreis ausdehnen. Sei die zugehörige p_φ -Kurve nach (6b)

$$\begin{aligned} p_\varphi(r, t) &= \frac{e}{2\pi r} \Phi(r) \sin 2\pi \nu t + \frac{eA(r_m)}{2\pi r} \sin 2\pi \nu t \\ &= p_\varphi^s(r, t) + \frac{eA(r_m)}{2\pi r} \sin 2\pi \nu t \end{aligned} \quad (15)$$

so wird aus (12b), wenn man dort p_φ aus (15) einführt:

$$\Delta p = \frac{2\pi \nu \cos 2\pi \nu t}{\sin 2\pi \nu t} m \left[\int r d\varphi - \frac{eA(r_m)}{2\pi} \sin 2\pi \nu t \int \frac{d\varphi}{\mathcal{F}_\varphi(r, t)} \right]. \quad (12e)$$

¹⁴⁾ Auch m ist eine langsam veränderliche Funktion der Zeit. Wenn nicht anders vermerkt, ist das Integral hier und im folgenden stets über eine Schwingung zu nehmen.

Die Ausführung des ersten Integrals liefert denselben Wert wie in (12c). Beim zweiten Integral

$$\int \frac{d\varphi}{\varphi(r, t)} = \int \frac{\sqrt{\frac{p_\varphi}{2(p-p_\varphi)}} \frac{dr}{\varphi(r, t)}}$$

hat man zu bedenken, daß sich p_φ als Funktion von r während einer Schwingung nur wenig, der Zähler dagegen sehr stark ändert, so daß sich $p_\varphi(r, t)$ als $p_\varphi(\bar{r}, t)$ vor das Integral ziehen läßt. Da $p_\varphi(\bar{r}, t) = \frac{m \bar{r}^2 2\pi \beta_r}{\Delta t}$ gesetzt werden kann¹⁵⁾, geht (12e) über in:

$$\Delta p = \frac{2\pi v \cos 2\pi v t}{\sin 2\pi v t} \left[p_\varphi(\bar{r}, t) \Delta t - \frac{e}{2\pi \bar{r}} A(r_m) \Delta t \sin 2\pi v t \right] \quad (12f)$$

(12f) ist aber auf Grund von (15) mit (12d) identisch¹⁶⁾. Beachtet man weiterhin (9b), so wird aus (12f):

$$\Delta p = p_\varphi(\bar{r}, t) \frac{2\pi v \cos 2\pi v t}{\sin 2\pi v t} \Delta t + \frac{e}{2\pi \bar{r}} \frac{\partial A}{\partial r_m} \sin 2\pi v t \Delta r_m. \quad (12g)$$

Der Impulszuwachs während der Schwingungsdauer Δt kommt also nicht nur, durch das zeitliche Ansteigen der p_φ -Kurven (erstes Glied von (12g)), sondern wie das zweite Glied zeigt, auch durch die räumliche Wanderung der p_φ -Minima zustande. Da $\partial A / \partial r_m$ im ganzen stabilisierenden Gebiet positiv ist, wird für $0 < 2\pi v t < \pi/2$ das zweite Glied in (19b) positiv für $r_m < r_s$ und negativ für $r_m > r_s$ (siehe (9b)). Im ersten Fall wird die Bahn im Gebiete größeren Flusses, im zweiten Falle in Gebiete kleineren Flusses geschoben. Nur bei Schwingungen um den Sollkreis, wo $A(r_m) = 0$ ist, fällt dieses Glied weg.

Der mittlere Aufenthaltsort der schwingenden Elektrons

Der Wert von \bar{r} , wurde durch (13) definiert. Er läßt sich für jede p_φ -Mulde graphisch ermitteln. In speziellen Fällen nimmt \bar{r} bevorzugte Werte an.

a) Kleine Schwingungen in symmetrischer Mulde

Setzt man $r - r_m = \xi$, so läßt sich eine solche Mulde beschreiben durch

$$p_\varphi = p_\varphi^m(r_m) + f(\xi), \quad (16)$$

wo $f(\xi)$ eine gerade Funktion von ξ ist. Dann ist auch $p - p_\varphi$ und $\sqrt{\frac{p_\varphi}{2(p-p_\varphi)}} = g(\xi)$ eine gerade Funktion, und es wird:

$$2\pi \beta_r = \oint d\varphi = 2 \int_{r_u}^{r_u'} g(\xi) \frac{d\xi}{r}. \quad (17)$$

Wir entwickeln $\frac{1}{r} = \frac{1}{r_m} \left(1 - \frac{\xi}{r_m}\right)$. Schon das quadratische Glied ξ^2/r_m^2 wird für $\xi \approx 1$ cm selbst bei kleinen Schleudern von der Größenordnung 10^{-2}

¹⁵⁾ Jede p_φ -Kurve hat ihr eigenes β_r , das sich nach (11a) durch graphische Integration ermitteln läßt.

¹⁶⁾ Wobei in diesem Falle \bar{r} nach (13) aus der entsprechenden p_φ -Kurve und nicht aus der p_φ^m -Kurve zu berechnen ist.

und kann deshalb vernachlässigt werden. Setzt man diese Entwicklung in (17) ein, so verschwindet das Integral über das zweite Glied, da sein Integrand wegen der Multiplikation mit ξ eine ungerade Funktion ist, und es wird:

$$2\pi \oint r = \frac{2}{r_m} \int_{-a}^{+a} g(\xi) d\xi;$$

andererseits ist $\oint r d\varphi = 2 \int_{-a}^{+a} g(\xi) d\xi$, so daß

$$\bar{r} = r_m \quad (18)$$

wird.

b) Grenzfall, bei dem die Horizontale durch $(r_u, p(r_u))$ auf der Gegenseite ein p_φ -Maximum tangiert (siehe Abb. 6).

Das Elektron hält sich beliebig lange Zeit im äußeren p_φ -Maximum auf, so daß sehr genähert

$$\bar{r} = r'_u \text{ ist.} \quad (18a)$$

c) Bei den meisten vorkommenden Mulden ist die Funktion $\sqrt{\frac{r\varphi}{2(p-r\varphi)}}$ in Gl. (13) nur schwach unsymmetrisch in dem Sinne, daß die Werte für $r > r_m$ größer sind als die Werte für $r < r_m$. Dies wird aber durch den Faktor $1/r$ weitgehend ausgeglichen, so daß abgesehen von dem extremen Fall b) der mittlere Aufenthaltsort \bar{r} angenähert gleich r_m ist. Der Fehlbetrag an Impulszuwachs im Gebiete kleineren Flußes ($r < r_m$) wird also durch eine entsprechend längere Aufenthaltszeit im Gebiet größeren Flußes ($r > r_m$) wieder ausgeglichen, so daß der Impulszuwachs für eine volle Schwingung bei den meisten Mulden durch den Betrag des Flusses an der Stelle r_m bestimmt ist.

Die Wanderungsgeschwindigkeit der Umkehrpunkte der Radialschwingungen

Ein Elektron, das sich mit dem Impuls $p_\varphi^m = e r_m B(r_m, t)$ auf dem Momentankreis seiner p_φ -Kurve bewegt, erweitert infolge des ansteigenden Feldes seine Bahn mit einer Geschwindigkeit, die durch (9) festgelegt ist. Für ein Elektron, das um diesen Kreis schwingt, existiert eine radiale Wanderungsgeschwindigkeit seiner Umkehrpunkte, die nicht nur von der Wanderung des Muldenminimums, sondern, wie wir sehen werden, auch durch die mit der Zeit steiler werdenden Muldenwände bedingt wird.

Setzt man also ein Elektron zur Zeit t an der Stelle r_u mit genau azimuthalem Impuls $p_\varphi(r_u, t) = p_u$ auf seine p_φ -Kurve, so gilt für diesen Punkt nach (6a):

$$C = r_u p_u - \frac{e}{2\pi} \Phi(r_u, t)$$

und da $\frac{dC}{dt} = 0$ sein muß, folgt:

$$\dot{r}_u \left[p_u - \frac{e}{2\pi} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial r} \right)_{r_u} \right] = \frac{e}{2\pi} \Phi(r_u) 2\pi \nu \cos 2\pi \nu t - r_u \dot{p}_u \quad (19)$$

Nach (5d) und (7) ist:

$$\frac{e}{2\pi} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial r} \right)_{r_u} = e r_u B(r_u) \sin 2\pi \nu t = p_{\varphi}^m(r_u, t) \quad (20)$$

und wegen (6b) ist

$$\frac{e}{2\pi} \frac{\partial \Phi(r)}{r} \sin 2\pi \nu t = p_{\varphi}^s(r, t). \quad (21)$$

(20) und (21), in (19) eingesetzt, liefert:

$$\dot{r}_u = r_u \frac{p_{\varphi}^s(r_u, t) \frac{2\pi \nu \cos 2\pi \nu t}{\sin 2\pi \nu t} - \dot{p}_u}{p_u - p_{\varphi}^m(r_u, t)} \quad (22)$$

und indem wir im Sinne von (9b) $\dot{r}_u = \frac{\Delta a}{\Delta t}$ und $\dot{p}_u = \frac{\Delta p}{\Delta t}$ setzen, folgt für die während der Dauer Δt einer Schwingung erfolgte Abwanderung Δa des Umkehrpunktes r_u , wenn man nunmehr den Wert von Δp aus (12d) substituiert:

$$\Delta a = r_u \frac{p_{\varphi}^s(r_u, t) - p_{\varphi}^s(\bar{r}, t)}{p_u - p_{\varphi}^m(r_u, t)} \frac{2\pi \nu \cos 2\pi \nu t}{\sin 2\pi \nu t} \Delta t. \quad (22a)$$

Aus (15) und (9b) erhält man ferner

$$p_{\varphi}^s(r, t) = p_{\varphi}(r, t) - \frac{e}{2\pi r} \frac{\partial A}{\partial r_m} \frac{\sin 2\pi \nu t}{2\pi \nu \cos 2\pi \nu t} \frac{\Delta r_m}{\Delta t} \sin 2\pi \nu t. \quad (23)$$

Mit (23) wird aus (22a), wenn man $\sin 2\pi \nu t$ in Zähler und Nenner kürzt,

$$\Delta a = \Delta a' + \Delta a''.$$

mit

$$\Delta a' = r_u \frac{p_{\varphi}(r_u) - p_{\varphi}(\bar{r})}{p_{\varphi}(r_u) - p_{\varphi}^m(r_u)} \frac{2\pi \nu \cos 2\pi \nu t}{\sin 2\pi \nu t} \Delta t \quad (24)$$

und

$$\Delta a'' = r_u \frac{\frac{1}{r_u} - \frac{1}{\bar{r}}}{p_{\varphi}(r_u) - p_{\varphi}^m(r_u)} \frac{e}{2\pi} \frac{\partial r_m}{\partial A} \sin 2\pi \nu t \Delta r_m, \quad (24a)$$

was wegen $p_{\varphi}(r_u) - p_{\varphi}^m(r_u) = \frac{e}{2\pi r_u} [A(r_m) - A(r_u)] \sin 2\pi \nu t$ auch so geschrieben werden kann:

$$\Delta a'' = \frac{r_u}{\bar{r}} \frac{\partial A / \partial r_m}{\frac{A(r_m) - A(r_u)}{r - r_u}} \Delta r_m. \quad (24b)$$

Ebenso wie der Impulszuwachs pro Schwingung hängt auch die Abwanderung der Umkehrpunkte pro Schwingung von zwei Gliedern ab, von denen das erste $\Delta a'$ als Dämpfung der Schwingungsamplitude infolge Steilerwerdens der Muldenwände gedeutet werden kann, während das zweite $\Delta a''$ die Abwanderung der Muldenminima zur Ursache hat.

Die Dämpfung der Radialschwingung

Um das erste Glied in (22b) für sich zu veranschaulichen, betrachten wir eine Schwingung um den Sollkreis, für die $\Delta a'' = 0$ ist. Es starte das Elektron zur Zeit t_u an der Stelle r_u in azimuthaler Richtung auf der Kurve (Abb. 3):

$$p_\varphi^s(r, t_u) = \frac{e \Phi(r, t_u)}{2 \pi r}.$$

Nach (24) beträgt die Dämpfung der Amplitude pro Schwingung:

$$\Delta a = \Delta a' = r_u \frac{p_\varphi^s(r_u) - p_\varphi^s(\bar{r})}{p_\varphi^s(r_u) - p_\varphi^m(r_u)} \frac{2 \pi \nu \cos 2 \pi \nu t}{\sin 2 \pi \nu t} \Delta t. \quad (22c)$$

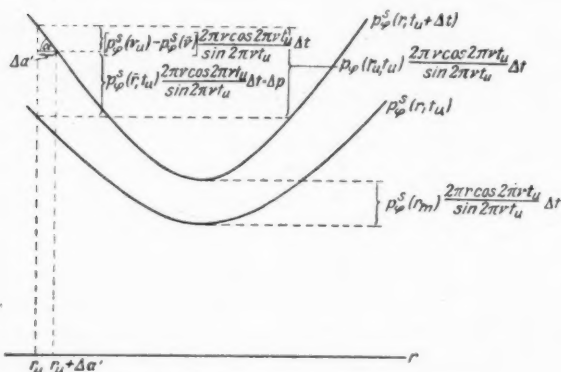


Abb. 3. Zur Veranschaulichung der Dämpfung

Nach Ablauf der Schwingungszeit Δt befindet sich das Elektron auf der Kurve

$$p_\varphi^s(r, t_u + \Delta t) = p_\varphi^s(r, t_u) + \frac{\partial p_\varphi^s}{\partial t} \Delta t = p_\varphi^s(r, t_u) + p_\varphi^s(r, t_u) \frac{2 \pi \nu \cos 2 \pi \nu t}{\sin 2 \pi \nu t} \Delta t \quad (25)$$

Um auf dieser steileren Kurve wieder an die Stelle r_u zurückzukehren, müßte es den Impulszuwachs

$$p_\varphi^s(r_u, t_u) \frac{2 \pi \nu \cos 2 \pi \nu t_u}{\sin 2 \pi \nu t_u} \Delta t$$

erhalten. Der wirkliche Zuwachs beträgt aber nach (12d):

$$\Delta p = p_\varphi^s(\bar{r}, t_u) \frac{2 \pi \nu \cos 2 \pi \nu t_u}{\sin 2 \pi \nu t_u} \Delta t.$$

Da $p_\varphi^s(\bar{r}, t_u) < p_\varphi^s(r_u, t_u)$ ist, kommt das Elektron nur bis $r_u + \Delta a'$. Aus Abb. 3 ergibt sich:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{[p_\varphi^s(r_u, t_u) - p_\varphi^s(\bar{r}, t_u)] \frac{2 \pi \nu \cos 2 \pi \nu t_u}{\sin 2 \pi \nu t_u} \Delta t}{\Delta a'} \quad (26)$$

und aus (6b) folgt:

$$\operatorname{tg} \alpha = - \left(\frac{\partial f_{\varphi}}{\partial r} \right)_{r_u} = \frac{e}{2 \pi r_u^2} \Phi(r_u, t_u) - e B(r_u, t_u) = \frac{f_{\varphi}^s(r_u, t_u) - p_{\varphi}^m(r_u, t_u)}{r_u} \quad (26a)$$

Setzt man (26a) in (26) ein und löst nach $\Delta a'$ auf, so erhält man denselben Wert von $\Delta a'$ wie in (22c).

Diese Betrachtung zeigt also, daß die Dämpfung der Radialschwingung dadurch zustande kommt, daß der Impulszuwachs pro Schwingung nicht ausreicht, um das Elektron auf der steiler gewordenen p_{φ} -Kurve auf den ursprünglichen Umkerpunkt r_u zurückzubringen.

Der Einfluß der Momentankreisabwanderung.

Nach (15) kann man eine beliebige p_{φ} -Kurve darstellen durch:

$$p_{\varphi}(r, t) = p_{\varphi}^s(r, t) + \frac{e}{2 \pi r} A(r_m) \sin 2 \pi \nu t. \quad (15)$$

Diese hat nach der Zeit Δt einer Schwingung die Form:

$$p_{\varphi}(r, t + \Delta t) = p_{\varphi}(r, t) + p_{\varphi}(r, t) \frac{2 \pi \nu \cos 2 \pi \nu t}{\sin 2 \pi \nu t} \Delta t + \frac{e}{2 \pi r} \frac{\partial A}{\partial r_m} \sin 2 \pi \nu t \Delta r_m. \quad (15a)$$

Damit das Elektron auf der Kurve $p_{\varphi}(r, t_u + \Delta t)$ wieder zum Punkt r_u zurückkehrt, müßte es außer dem Impulszuwachs

$$p_{\varphi}(r_u, t_u) \frac{2 \pi \nu \cos 2 \pi \nu t_u}{\sin 2 \pi \nu t_u} \Delta t, \quad (27)$$

der wegen des Steilerwerdens der Muldenwände nötig wäre, noch den Impulszuwachs

$$\frac{e}{2 \pi r_u} \frac{\partial A}{\partial r_m} \sin 2 \pi \nu t_u \Delta r_m \quad (28)$$

erhalten.

Das wirkliche Δp beträgt aber nach (12g):

$$\Delta p = p_{\varphi}(\bar{r}, t_u) \frac{2 \pi \nu \cos 2 \pi \nu t_u}{\sin 2 \pi \nu t_u} \Delta t + \frac{e}{2 \pi \bar{r}} \frac{\partial A}{\partial r_m} \sin 2 \pi \nu t_u \Delta r_m. \quad (12g)$$

Die Differenz von (27) und dem ersten Glied von (12g) liefert wie im vorigen Abschnitt die Dämpfung $\Delta a'$ und die Differenz von (28) und dem zweiten Glied von (12g) die zusätzliche Abwanderung $\Delta a''$. Es ist nämlich wegen

$$e \frac{\partial A}{\partial r_m} = 2 \pi r_m \frac{\partial [e r_m B(r_m)]}{\partial r_m} \quad \text{und (7):}$$

$$\frac{e}{2 \pi r} \frac{\partial A}{\partial r_m} \sin 2 \pi \nu t \Delta r_m = \frac{r_m}{r} \frac{\partial p_{\varphi}^m}{\partial r} \Delta r_m,$$

so daß man — wenn wir im Augenblick von der schon behandelten Dämpfung absehen — (15a) schreiben kann:

$$p_{\varphi}(r, t_u + \Delta t) = p_{\varphi}(r, t_u) + \frac{r_m}{r} \frac{\partial p_{\varphi}^m}{\partial r_m} \Delta r_m. \quad (15a)$$

Die Wanderung des Muldenminimums in der Zeit Δt bewirkt also einen Zusatz zu $p_{\varphi}(r, t_u)$, der für das Minimum den Betrag $\partial p_{\varphi}^m / \partial r_m \cdot \Delta r_m$ hat (siehe Abb. 4) und der wegen des Faktors $1/r$ die innere Muldenseite stärker anhebt als die äußere.

Würde das Elektron nach r_u zurückkehren, so wäre der Impulszuwachs $\frac{r_m}{r_u} \frac{\partial p_{\varphi}^m}{\partial r_m} \Delta r_m$.

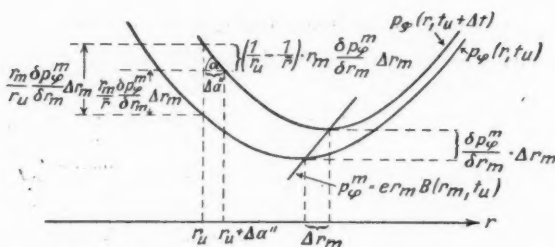


Abb. 4. Zur Veranschaulichung des Einflusses der Momentan-kreisabwanderung

In Wirklichkeit beträgt er aber nur $\frac{r_m}{\bar{r}} \frac{\partial p_{\varphi}^m}{\partial r_m} \Delta r_m$. Das Elektron kehrt also nur zum Punkt $r_u + \Delta a''$ zurück. Aus Abb. 4 folgt

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{[1/r_u - 1/\bar{r}] r_m \partial p_{\varphi}^m / \partial r_m \cdot \Delta r_m}{\Delta a''}$$

und da andererseits (siehe 26a):

$$\operatorname{tg} \alpha = - \frac{\partial p_{\varphi}}{\partial r} = \frac{p_{\varphi}(r_u, t_u) - p_{\varphi}^m(r_u, t_u)}{r_u}, \text{ ist, findet man:}$$

$$\Delta a'' = \frac{\bar{r} - r_u}{p_{\varphi}(r_u, t_u) - p_{\varphi}^m(r_u, t_u)} \frac{r_m}{\bar{r}} \frac{\partial p_{\varphi}^m}{\partial r_m} \Delta r_m,$$

was, wie man sich leicht überzeugt, mit (24b) identisch ist.

Abgesehen von dem symmetrischen Steilerwerden der Muldenwände (mit $\sin 2\pi \nu t$) ist also ein mit der Abwanderung der Muldenminima verbundenes unsymmetrisches Ansteigen der p_{φ} -Kurven mit $1/r$ vorhanden, welches ein im allgemeinen von Δr_m verschiedenes $\Delta a''$ bewirkt.

Die Abwanderung der Umkehrpunkte in extremen Fällen

a) Bei kleinen Schwingungen kann man, da $(\partial p_\varphi / \partial r)_{r_m} = 0$ ist, ansetzen:

$$p_\varphi = p_\varphi^m(r_m) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 p_\varphi}{\partial r^2} \right)_{r_m} \xi^2. \quad (29)$$

Dann wird

$$p_\varphi(r_u) - p_\varphi^m(r_m) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 p_\varphi}{\partial r^2} \right)_{r_m} a^2, \quad (30)$$

wenn a der Maximalwert von ξ ist, und unter Berücksichtigung von (26a)

$$p_\varphi(r_u) - p_\varphi^m(r_u) = -r_u \left(\frac{\partial p_\varphi}{\partial r} \right)_{r_u} = -r_u \left(\frac{\partial p_\varphi}{\partial \xi} \right)_a = -r_u \left(\frac{\partial^2 p_\varphi}{\partial r^2} \right)_{r_m} a. \quad (31)$$

Geht man nun mit $r_u \rightarrow r_m$, so erhält man:

$$\lim_{r_u \rightarrow r_m} r_u \frac{p_\varphi(r_u) - p_\varphi^m(r_m)}{p_\varphi(r_u) - p_\varphi^m(r_u)} = -\frac{a}{2} \quad \text{und} \quad \lim_{r_u \rightarrow r_m} \frac{r_u}{r_m} \frac{\frac{\partial A}{\partial r_m}}{\frac{A(r_m) - A(r_u)}{r_m - r_u}} \Delta r_m = \Delta r_m,$$

so daß man schließlich findet:

$$\lim_{r_u \rightarrow r_m} \Delta a = -\frac{2\pi\nu \cos 2\pi\nu t}{\sin 2\pi\nu t} \Delta t \cdot \frac{a}{2} + \Delta r_m = -\frac{a}{2} \frac{\Delta p}{p} + \Delta r_m.$$

Die Abwanderung der Umkehrpunkte im Grenzfall kleiner Schwingungen stimmt also, soweit es die Dämpfung angeht, mit (4) überein. Dazu tritt aber bei Schwingungen um einen Momentankreis dessen Abwanderung in Richtung auf den Sollkreis rein additiv hinzu.

b) Im Grenzfall $\bar{r} = r_u$ verschwindet wegen $p_\varphi(r_u) = p_\varphi(r_u)$ das Dämpfungsglied in (22b), so daß dann $\Delta a = \Delta a''$ wird.

Die Änderung des Radialimpulses.

Nach (10) findet man für den maximalen Radialimpuls eines Elektrons das um einen Momentankreis schwingt:

$$(p_r)_{\max} = \sqrt{2p \cdot h_{\max}}, \quad (10a)$$

wenn (siehe Abb. 5)

$$h_{\max} = p_\varphi(r_u, t) - p_\varphi(r_m, t) \text{ ist.}$$

Die Änderung Δh von h_{\max} nach der Zeit Δt einer Schwindung berechnet sich unter Verwendung von (12f) zu:

$$\Delta h = [p_\varphi(\bar{r}, t) - p_\varphi(r_m, t)] \frac{2\pi\nu \cos 2\pi\nu t}{\sin 2\pi\nu t} \Delta t + \left[\frac{1}{\bar{r}} - \frac{1}{r_m} \right] \frac{e}{2\pi} \frac{\partial A}{\partial r_m} \sin 2\pi\nu t \Delta r_m, \quad (32)$$

was wegen (23) auch geschrieben werden kann:

$$\Delta h = [p_\varphi^e(\bar{r}, t) - p_\varphi^e(r_m, t)] \frac{2\pi\nu \cos 2\pi\nu t}{\sin 2\pi\nu t} \Delta t. \quad (33)$$

Aus (33) ersieht man, daß Δh mit wachsendem t gegen Null geht. Für alle p_φ -Kurven, bei denen $\tilde{r} \approx r_m$ ist (und das ist die große Mehrzahl), wird $\Delta h \approx 0$.

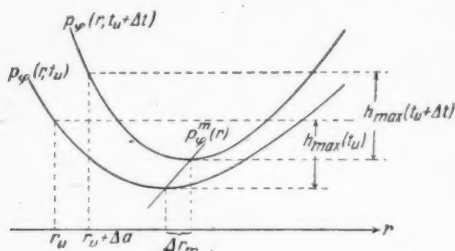


Abb. 5. Zur zeitlichen Änderung des Radialimpulses

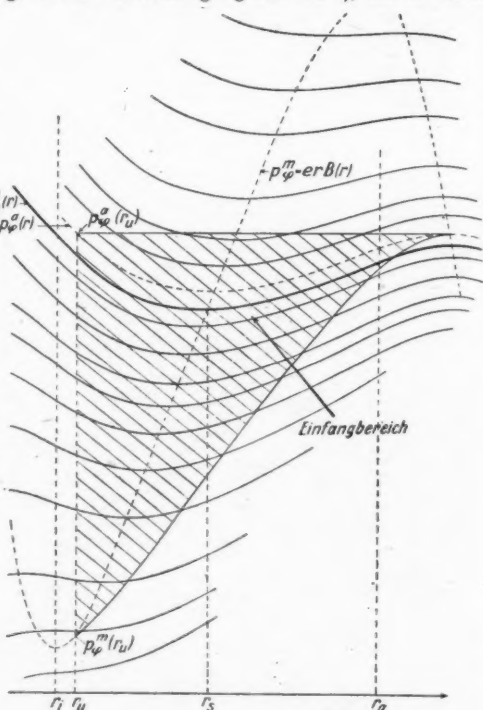
h_{\max} , das je nach p_φ -Kurve durch den Einschießvorgang verschieden große Werte hat, behält also bei den meisten für den Einfang in Frage kommenden p_φ -Kurven (siehe nächsten Abschnitt) seinen Anfangswert während des gesamten Beschleunigungsvorganges bei. Nach (10a) steigt damit für alle diese p_φ -Kurven

$$(p_r)_{\max} \text{ proportional mit } \sqrt{\sin 2\pi \nu t} \text{ an.}$$

Numerische Auswertung

Da uns nur für die von Gund gebaute Elektronenschleuder der Siemens-Reiniger-Werke alle notwendigen Daten zur Verfügung standen¹⁷⁾, haben wir für diesen Apparat unsere Formeln (24) numerisch ausgewertet. In Abb. 6 sind die p_φ -Kurven dieser Elektronenschleuder angedeutet. Die Elektronen werden bei $r_u = 6,3$ cm mit 5000 eV Energie jeweils $4 \cdot 10^{-6}$ sec nach dem Nulldurchgang des Feldes eingeschlossen. Der Startimpuls beträgt $p_0 = 239$ e Gauß cm, die maximale Kraftflußdichte am Sollkreis $B(r_s) = 2600$ Gauß; $r_s = 8,3$ cm, $\nu = 500 \text{ sec}^{-1}$.

Der Einfang beginnt auf der (gestrichelten) p_φ^a -Kurve, bei der die Parallele zur r -Achse durch $p_\varphi^a(r_u)$ diese Kurve in ihrem äußeren Maximum tangiert. Der Einfang ist bei $p_\varphi^m(r_u)$ beendet. Die Einfangzeit beträgt $\tau = 5 \cdot 10^{-7}$ sec. Die obersten p_φ -Kurven sind nach großen r hin



¹⁷⁾ K. Gund, Göttinger Dissertation 1946.

Abb. 6. p_φ -Kurven der Gundschen Schleuder

ziemlich unsymmetrisch. Die durch das Einschießen bei r_u erzeugten Schwingungsamplituden betragen z. B. auf der Sollkreisurve von r_s nach innen etwa 2 cm, nach außen etwa 3 cm. Nach unten ihn, d. h. für später eingeschossene Elektronen, werden die Mulden, soweit sie beim Einfang für das Schwingen in Frage kommen, immer parabelähnlicher, die Anfangsamplituden immer kleiner. Das zuletzt bei $p_u^m(r_u)$ eingefangene Elektron läuft auf seinem Momentankreis.

Die Abwanderung der Elektronen in Richtung auf den Sollkreis spielt in erster Linie für das Vorbeikommen der Elektronen am Injektor unmittelbar nach dem Einschießen eine entscheidende Rolle. Von diesem Gesichtspunkte aus gesehen

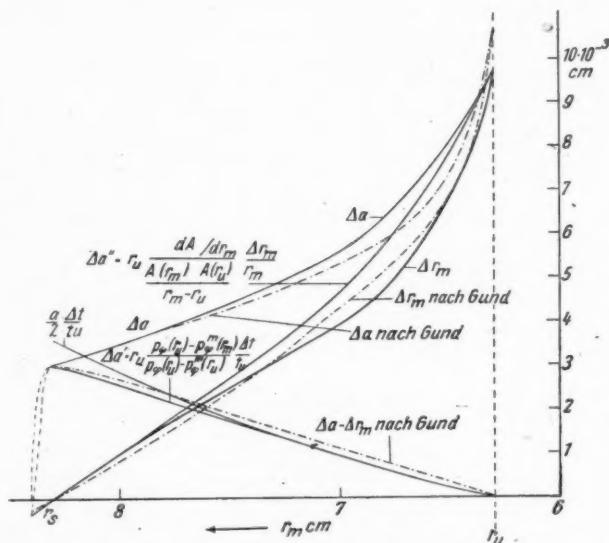


Abb. 7. Numerische Auswertung der Formeln (24) für die Gundsehe Elektronenschleuder

ist es zweckmäßig, bei der rechnerischen Auswertung nicht auf eine Schwingung, sondern auf einen Umlauf zu beziehen, d. h. $3r = 1$ zu setzen. Zur Startzeit ist in guter Näherung $\cos 2\pi \nu t = 1$ und $\sin 2\pi \nu t = 2\pi \nu t$, so daß

$$\frac{2\pi \nu \cos 2\pi \nu t_u}{\sin 2\pi \nu t_u} \Delta t \approx \frac{\Delta t}{t_u} \text{ und } \Delta t \approx \frac{m r_m 2\pi}{p_0} \text{ wird.}$$

$$(\Delta t \sim 1 \cdot 10^{-8} \text{ sec}).$$

Die übrigen Größen, die in (24) auftreten, lassen sich aus einem guten p_ν - r -Diagramm mit genügender Genauigkeit ablesen.

Das Ergebnis der Rechnungen ist in Abb. 7 dargestellt und mit dem von Gund¹⁹⁾ verglichen. Diejenigen Elektronen, die auf den tiefsten p_ν -Kurven einge-

¹⁹⁾ K. Gund, Göttinger Dissertation 1947.

fangen werden ($r_m = 6,3$ bis etwa 7 cm), verdanken ihr Δa fast allein der Muldenabwanderung, während Elektronen, die um den Sollkreis schwingen, rein durch Dämpfung ihre Amplituden verkleinern. Bei Schwingungen um den Momentankreis mit $r_m = 7,6$ cm sind $\Delta a'$ und $\Delta a''$ von annähernd gleicher Größe.

Der reine Dämpfungsanteil $\Delta a'$ fällt innerhalb der Genauigkeit der verwendeten Näherung im Bereich von $r_m = r_u$ bis $7,5$ cm mit der für kleine Schwingungen aus (4) berechneten Dämpfung zusammen, und die bei $r_m > 7,5$ cm auftretenden Abweichungen überschreiten 20% an keiner Stelle.

Ähnlich ist es mit $\Delta a''$, das nirgendwo Δr_m mehr als 25% übersteigt.

Solange man also nur abschätzungsweise eine Auskunft über die Abwanderung der Scheitelpunkte der Elektronenbahnen wünscht, genügt es, selbst bei so kleinen Schleudern wie der hier betrachteten die Schwingungen als klein zu behandeln, d. h. (4) und (9b) zu benutzen.

Bei größeren Elektronenschleudern wird aus konstruktiven Gründen die mögliche Schwingungsweite der Elektronen im Verhältnis zum Sollkreisradius immer kleiner; bei dem Gerät der General Electric Company¹⁹⁾ z. B. ist

$$\frac{a_{\max}}{r_s} \sim \frac{1}{12}$$

Hier dürften die Formeln für kleine Schwingungen schon sehr gute Ergebnisse liefern.

¹⁹⁾ W. F. Westendorp u. E. E. Charlton, J. Appl. Phys. **16**, 581 (1945).

Göttingen, Zweites Physikalisches Institut der Universität.

(Bei der Redaktion eingegangen am 9. Juli 1949.)

Die Intensitätsverteilung der Höhenstrahlungsneutronen in der Atmosphäre

Von Erich Bagge und Karl Fincke

(Mit 4 Abbildungen)

Max v. Laue zum 70. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht

Die Intensitätsverteilung der Neutronen in der Atmosphäre wird nach einem Verfahren berechnet, bei dem der Brems- und Diffusionsprozeß dieser Partikel als ein Generationenproblem betrachtet wird. Die Neutronen eines vorgegebenen Energiebereichs werden wie Teilchen einheitlicher Geschwindigkeit behandelt, denen man eine scheinbare Quellstärke und einen ebensolchen Absorptionskoeffizient für die Dauer ihrer Zugehörigkeit zu dieser Generation zuordnen kann. Auf diese Weise läßt sich das Problem der räumlichen Dichteverteilung der Neutronen in allen Energiebereichen von mehreren MeV bis herab zur thermischen Energie analytisch berechnen. Es ergibt sich dabei, in Übereinstimmung mit neueren experimentellen Feststellungen von Yuan¹⁾, daß die Neutronenintensität im Bereich von 20–22 km Höhe ein Maximum besitzen muß. Abweichende theoretische und experimentelle Ergebnisse werden in der Arbeit diskutiert.

Für die Energieverteilung der Neutronen zwischen E_{therm} und $E \sim 1000$ eV erhält man näherungsweise die Verteilungsfunktion $dE \cdot E^{-1,29}$. Die bisher vorliegenden Cadmium- und Borabsorptionsmessungen lassen sich auf Grund dieses Energiespektrums gut verstehen.

1. Einleitung

Bei dem Versuch, die Intensitätsverteilung der Höhenstrahlungsneutronen als Folge der Blau-Wambacherschen Kernzertrümmerungen theoretisch zu deuten, stieß Flüge¹⁾ auf eine merkwürdige Schwierigkeit. Nach seinen Rechnungen hätte sich in einer Höhe von 15–17 km ü. d. M. ein Maximum der Neutronenintensität einstellen müssen, während die zu jenem Zeitpunkt vorliegenden Messungen einen exponentiellen Anstieg bis zu etwa 22 km Höhe ergaben²⁾. Da auch neuere Untersuchungen von Korff und Cobas³⁾ und insbesondere solche mit der V-2-Rakete bis in 160 km Höhe⁴⁾ sich dem exponentiellen Intensitätsanstieg

¹⁾ Artikel von S. Flüge in W. Heisenberg, Kosmische Strahlung, Springer-Berlin 1943.

²⁾ Wir verweisen hierzu auf die Arbeit von S. A. Korff, Rev. mod. Physics **11**, 218 (1939).

³⁾ S. A. Korff u. A. Cobas, Physic. Rev. **73**, 1010 (1948).

⁴⁾ Nach einem Bericht von B. Rossi, Rev. mod. Physics (1948).

einzufügen schienen, in denen praktisch keine Absorption der kosmischen Strahlung mehr stattfindet, so war eine recht merkwürdige Lage entstanden, da man ja dem theoretischen Argument Vertrauen schenken muß, demzufolge die Neutronen infolge ihrer β -Labilität erst in der irdischen Atmosphäre erzeugt sein können, und darum beim Druck Null auch ihre Dichte verschwinden muß. Immerhin war aus den mitgeteilten Meßergebnissen und auch aus neueren Untersuchungen von Yuan²⁾ zu schließen, daß das Intensitätsmaximum der Neutronen jedenfalls in Höhen oberhalb von 15–17 km zu suchen ist. So fand Yuan, im Gegensatz zu Korff und Cobas³⁾, ein Intensitätsmaximum im Bereich von etwa 20–22 km über dem Meere.

Für die Deutung der vorliegenden Diskrepanz gibt es im wesentlichen zwei Möglichkeiten. Es könnte erstens sein, daß es in jenen Höhen noch einen durch die kosmische Strahlung ausgelösten zusätzlich neutronenspendenden Prozeß⁴⁾ gibt, der neben den normalen Kernzertrümmerungen abläuft und die höheren Neutronenintensitäten verursacht. Wenn man sich jedoch die erforderlichen Quellstärken der Neutronen unter Verwendung der Flüggeschen Rechnungen abschätzt, erhält man Werte, die kernphysikalisch nicht zu verstehen sind. Es müßten dann Wirkungsquerschnitte für die Auslösung dieser Prozesse existieren, die z. T. die geometrischen Kernquerschnitte weit übertreffen.

Da diese Möglichkeit demnach ausscheidet, muß der bestehende Unterschied in den Aussagen von Theorie und Experiment auf Vernachlässigungen in den bisherigen Rechnungen zurückgeführt werden, die angebracht wurden, um das ziemlich verwickelte Brems-Diffusionsproblem in der Erdatmosphäre einer Lösung zugänglich zu machen.

In der vorliegenden Arbeit wird deshalb der Versuch unternommen, die Intensitätsverteilung der Neutronen in der Atmosphäre nach einem von dem Flüggeschen gänzlich verschiedenen Verfahren erneut zu berechnen, wobei die Annahme beibehalten wird, daß die Kernzertrümmerungen die einzige Quelle für die auftretenden Neutronen darstellen.

Als wesentliches Ergebnis dieser Rechnungen läßt sich feststellen, daß praktisch in voller Übereinstimmung mit den Messungen von Yuan die Neutronenintensität in 20–22 km Höhe ein Maximum besitzt. Wenn andere experimentellen Untersuchungen — etwa solche mit V-2-Raketen — zu wesentlich verschiedenen Aussagen kommen, so muß dieses auf Gründe zurückzuführen sein, die mit dem Meßverfahren zusammenhängen. Wir werden hierauf noch zu sprechen kommen.

2. Die Methode der scheinbaren Absorption zur Berechnung des Intensitätsverlaufs der Neutronen

Die Neutronen besitzen bei ihrer Entstehung Energien im Bereiche von 1 bis zu mehreren MeV. Stöße mit den Luftmolekülen bremsen sie ab, bis sie Energien im Bereiche der thermischen erlangen, und dann werden sie durch den (n, p)-Prozeß am Stickstoffkern absorbiert. Diese allgemeinen Gesichtspunkte, die schon

²⁾ L. Yuan, P. R. 74, 504 (1948).

⁴⁾ Man vergleiche hierzu Fiat Reviews of German Science Art. v. E. Bagge, Die deutschen Arbeiten zur Theorie der kosmischen Strahlung von 1939–1946 Band 13. Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchungen zeigen, daß es nicht nötig ist, die durch die Flüggeschen Ergebnisse nahegelegten zusätzlichen Neutronenquellen in großen Höhen weiterhin in Betracht zu ziehen.

von Bethe, Korff und Placzek⁷⁾ und von Flüge⁸⁾ diskutiert wurden, liegen auch den folgenden Betrachtungen zugrunde. Wir vereinfachen nun das angedeutete Bremsdiffusionsproblem in folgender Weise: Die Neutronen werden in Generationen eingeteilt, deren Ordnung in willkürlicher Weise nach ihrer Energie vorgenommen wird. Die Vertreter einer solchen Generation wiederum, die hinsichtlich ihrer Energie einen bestimmten, geeignet gewählten Bereich überdecken, werden nunmehr als Teilchen einheitlicher Energie betrachtet, wobei die letztere so festgelegt wird, daß die mittlere Geschwindigkeit der Neutronen der vorgegebenen Generation exakt mit der unserer Hilfsteilchen übereinstimmt.

Dem Brems- und Diffusionsprozeß entspricht dann im Rahmen unseres Bildes der folgende Vorgang.

Für die Neutronen einer herausgegriffenen Generation gibt es zwei verschiedene Arten von Quellen und zwei Sorten von Senken.

Einerseits entstehen bei den Kernzertrümmerungen primär Neutronen jeder Energie, also auch solche des betrachteten Bereichs, die wir in Rechnung setzen müssen. Dann aber wandern aus der vorhergehenden Generation Neutronen durch Bremsprozesse in unseren Bereich hinein, die sich in diesem eine gewisse Zeit aufhalten, um ihn dann anschließend wieder zu verlassen.

Dem Erscheinen der Neutronen wird eine Quellstärke q , ihrem Verschwinden ein scheinbarer Absorptionskoeffizient zugeordnet, dessen Größe so festgelegt ist, daß die mittlere Aufenthaltsdauer der Neutronen im fraglichen Bereich genau mit der Zeit übereinstimmen, die sie benötigen, um durch Bremsprozesse den Bereich zu durchlaufen. Daneben aber gibt es bei kleineren Energien den echten Absorptionsprozeß (n, p) am Stickstoffkern, der natürlich auch berücksichtigt werden muß.

Dieses Verfahren hat gegenüber den bisher angewendeten den Vorteil, daß man für die Vorgänge innerhalb einer Generation ein ganz normales Diffusionsproblem zu behandeln hat, dessen Lösung sich unter den angegebenen Bedingungen sogar analytisch exakt angeben läßt. Es hat dafür jedoch den Nachteil, daß man hinsichtlich der Neutronenenergie infolge der endlichen Breite der Energiebereiche gewisse Fehler begeht.

Zur Durchführung der Rechnungen gibt man eine Folge von Generationen vor, beginnt bei der zur höchsten Energie gehörigen und löst für diesen Fall das Diffusionsproblem. Das Ergebnis liefert die Quellstärke für die Neutronen der zweiten Generation und damit läßt sich deren Dichteverteilung bestimmen. So fährt man fort, bis man schließlich zu den Neutronen thermischer Energie gelangt. Die Reihe der Neutronendichteverteilungen in den verschiedenen Energiebereichen stellt die vollständige Lösung des vorgegebenen Problems dar. Sie sollte um so besser mit der Erfahrung übereinstimmen, je enger die Intervallverteilung vorgenommen wird.

Bei den folgenden Rechnungen werden die Energieintervalle so gewählt, daß ein Neutron gerade immer 10 Stöße ausführen muß, um dieses zu durchwandern. Unter den in Luft vorliegenden Verhältnissen bedeutet dies, daß sich die Neutronenenergie von der oberen bis zur unteren Bereichsgrenze jeweils um einen Faktor 4, die Geschwindigkeit dieser Teilchen um einen Faktor 2 reduziert. In der Nähe des thermischen Energiebereichs werden die Energieintervalle allerdings wesentlich enger als diesen Zahlen entspricht, da dort die kinetische Energie der bremsenden Luftmoleküle mit in Rechnung zu setzen ist.

⁷⁾ H. A. Bethe, S. A. Korff u. G. Placzek, P. R. 57 (1939).

⁸⁾ Melkonian u. Rainwater, Physic. Rev. 73, 1399 (1948).

3. Die empirischen Voraussetzungen für die Behandlung des Diffusionsprozesses

a) Die Streu- und Absorptionsquerschnitte

Wir betrachten im folgenden die Neutronen der n -ten Generation allein. Ihre Energie sei E_n , die zugehörige Geschwindigkeit V_n . Die Neutronen erleiden Streuprozesse an den Luftmolekülen, deren Wirkungsquerschnitt σ_s durch die Formel bestimmt sei

$$\sigma_s = \frac{1,58 \cdot 10^{-24}}{E_n + 0,168} \text{ cm}^2 \quad (E_n \text{ in MeV}). \quad (1)$$

Bei jedem einzelnen Streuprozess verliert ein energiereiches Neutron im Mittel die Energie ($E_n \gg E_{\text{therm}}$)

$$\Delta E_n = - \frac{2Mm}{(M+m)^2} E_n. \quad (2)$$

(m = Masse des Neutrons, M = Mittlere Masse der Atomkerne in Luft, $M = 14,5$ m.) Nach ν Stößen ist die Energie der Neutronen damit auf den Bruchteil p abgefallen:

$$p = \left(1 - \frac{\Delta E_n}{E_n}\right)^\nu = \left[\frac{M^2 + m^2}{(M+m)^2}\right]^\nu. \quad (3)$$

Für $\nu = 10$ und $M = 14,5$ ergibt sich:

$$p \approx \frac{1}{4}.$$

Aus diesem Ergebnis entnehmen wir, daß ein Neutron nach 10 Stößen in Luft $3/4$ seiner Anfangsenergie verloren hat. Wenn wir also die Breite des Energieintervalls so einrichten, daß das Neutron genau zehn Stöße ausführt, dann ist als scheinbarer Absorptionskoeffizient σ_a^* anzusetzen.

$$\sigma_a^* = \frac{\sigma_s}{10}. \quad (4)$$

Diese Maßnahme sorgt von selbst dafür, daß das Neutron nach seinem Eintritt in die n -te Generation aus dieser wieder verschwindet, wenn seine Geschwindigkeit sich auf die Hälfte reduziert hat.

Neben der scheinbaren Absorption (4) gibt es jedoch noch eine echte, die vom (n, p) -Prozess am Stickstoff herrührt und die einen Teil der Neutronen endgültig verschwinden läßt. Für diesen Prozeß setzen wir den Wirkungsquerschnitt σ_{abs} an:

$$\sigma_{\text{abs}} = \frac{0,48}{\sqrt{E}} \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2 \quad (E \text{ in MeV}) \quad (5)$$

Für die zeitliche Abnahme der Neutronendichte ist dann insgesamt der Wirkungsquerschnitt σ_a maßgebend.

$$\sigma_a = \frac{\sigma_{10}}{10} + \sigma_{\text{abs}}. \quad (6)$$

b) Die Energieverteilung der Primärneutronen

Für die folgenden Rechnungen wird weiterhin die Dichte- und Energieverteilung der Primärneutronen benötigt. Das Energiespektrum der bei Kernzertrümmerungen emittierten Protonen, wie sie von Wambacher⁹⁾ beobachtet wurden, läßt sich

⁹⁾ H. Wambacher, Wiener Berichte 149, 157 (1940).

in folgender Form darstellen¹⁰⁾:

$$f_1(E) dE = \left(\frac{a}{\varepsilon} e^{-\frac{E}{\varepsilon}} + \frac{b}{\eta} e^{-\frac{E}{\eta}} \right) dE. \quad (7)$$

$f_1(E) dE$ gibt die Zahl der Protonen im Intervall von E bis $E + dE$ an. Die Konstanten besitzen die Zahlwerte ($a = 3,18$; $b = 1,60$; $\varepsilon = 2,72$ MeV; $\eta = 17$ MeV). Für die Energieverteilung der Primärneutronen setzen wir die gleiche Funktion an. Wir lassen also den von Flüge in diesem Zusammenhange hinzugefügten Faktor E hier wieder fort, da sich nachweisen läßt, daß die von Weißkopf¹¹⁾ theoretisch abgeleitete Verteilungsfunktion der Verdampfungsneutronen bei kleinen Neutronenenergien versagen muß.

Wenn man jedoch den Verdampfungsvorgang der Neutronen in ähnlicher Weise behandelt, wie den Prozeß des thermischen Austritts von Elektronen aus Metallen, ergibt sich als Verteilungsfunktion für die von einem Kern der festen Temperatur T emittierten Teilchen

$$f_2(E) dE = C' \ln \left(1 + e^{-\frac{E + E_0}{kT}} \right) dE \quad (8)$$

(E_0 = Ablösearbeit des Neutrons vom Kern).

Berücksichtigt man noch, daß sich der Kern beim Emissionsprozeß auch abkühlt, dann muß man den Ausdruck (9) in geeigneter Weise über die Abkühlungsfunktion des Kerns ermitteln. Das Ergebnis dieser Rechnung läßt sich in guter Näherung darstellen durch die Formel

$$F(E) dE = C \frac{C \frac{E}{kT_0}}{E + E_0} dE \quad (9)$$

(T_0 = Ausgangstemperatur des emittierenden Kernes).

Beide Verteilungsfunktionen besitzen bei $E = 0$ steile Spitzen, während die Weißkopfsche Formel bei $E = 0$ gerade verschwindet.

Da die Funktion (9) zugleich im Sinne des Bohrschen Sandsackmodells eine sehr plausible Gestalt besitzt, indem sie nämlich aussagt, daß beim Emissionsprozeß auf ein einzelnes Neutron sehr viel häufiger eine kleine Energiemenge konzentriert wird als eine große, wie man es bei einem thermodynamischen System dieser Art auch erwarten sollte, so sehen wir keinen Grund, den Faktor E vor der Verteilungsfunktion (7) mitzuführen und verwenden, wie schon oben erwähnt, deshalb diesen Ausdruck auch für Neutronen in unveränderter Gestalt.

Seien nun E'_n und E''_n die Grenzen des zur n -ten Generation gehörigen Energieintervalls, so kommen demnach in dieser an primären hinzu:

$$f(E_n) = \int_{E'_n}^{E''_n} f_1(E) dE = a \left(e^{-\frac{E''_n}{\varepsilon}} - e^{-\frac{E'_n}{\varepsilon}} \right) + b \left(e^{-\frac{E''_n}{\eta}} - e^{-\frac{E'_n}{\eta}} \right). \quad (10)$$

Die Häufigkeit der primären Teilchen variiert jedoch noch mit der Höhe in der Atmosphäre. Für diese Abhängigkeit werde die schon von Flüge benutzte Annahme beibehalten, daß die die Kernzertrümmerungen auslösende Primärstrahlung näherungsweise exponentiell mit der Zahl der durchsetzten Luftmoleküle

¹⁰⁾ E. Bagge, Ann. Physik 39, 512 (1941).

¹¹⁾ V. Weisskopf, Physic. Rev. 52, 295 (1937).

sorbiert wird. Die endgültige orts- und energieabhängige Quelldichte Q der Primärneutronen hat dann die Gestalt:

$$Q = C'' f(E_n) e^{-\frac{\mu p}{v_0}}. \quad (11)$$

Hierbei ist p der Luftdruck in der Höhe z und p_0 derselbe in Meereshöhe.

$$p = p_0 e^{-\frac{z}{h}} \quad (h \sim 8 \text{ km}). \quad (12)$$

Für μ werde der Zahlwert $\mu = 7$ gewählt. Dieser Wert ist so bestimmt, daß er den beobachteten Gang der Kernzertrümmerungshäufigkeiten als Funktion der Höhe im unteren Teil der Atmosphäre etwa richtig beschreibt.

Da es für die hier durchgeführten Betrachtungen zunächst nicht wichtig ist, den Wert der Konstanten C'' festzulegen, so werde er offengelassen. Er erhält im folgenden einen für die numerischen Rechnungen bequemen Wert.

4. Die Diffusionsgleichung der Neutronen n -ter Generation

Die zeitliche Dichteänderung der Neutronen an einer vorgegebenen Raumstelle ist durch die folgende Differentialgleichung bestimmt:

$$\frac{\partial \varrho_n}{\partial t} = -\operatorname{div} \hat{s}_n + Q + q \varrho_{n-1} - A^* \varrho_n. \quad (13)$$

Hierbei bedeutet:

$$\hat{s}_n = -D_n \operatorname{grad} \varrho_n \quad (14)$$

den normalen durch gewöhnliche Diffusion (Diffusionskoeffizient D_n) bewirkten Teilchenstrom. Q ist die durch (11) definierte Primärneutronenzahl, die pro sec und cm^3 im Energiebereich $\Delta E_n = E'_n - E''_n$ durch Kernzertrümmerungen neu gebildet wird.

Der Ausdruck $q \varrho_{n-1}$ gibt an, wie viele Neutronen pro sec und cm^3 durch Bremsprozesse im Mittel aus dem Energiebereich ΔE_{n-1} herauswandern und nach ΔE_n hereingelangen. Sei n_0 die Zahl der streuenden Luftmoleküle in Meereshöhe, dann folgt für $q \varrho_{n-1}$

$$q \varrho_{n-1} = (\sigma_a^*)_{n-1} v_{n-1} n_0 e^{-\frac{z}{h}} \varrho_{n-1}. \quad (15)$$

Der Ausdruck $-A^* \varrho_n$ in Gl. (13) beschreibt schließlich die Zahl der durch echte und scheinbare Absorption aus ΔE_n verschwindenden Neutronen:

$$-A^* \varrho_n = -v_n (\sigma_a)_n n_0 e^{-\frac{z}{h}} \varrho_n. \quad (16)$$

Indem man die Ausdrücke (11) und (14) bis (16) in (13) einsetzt und noch beachtet, daß der Diffusionskoeffizient D_n bestimmt ist durch

$$D_n = \frac{\lambda_n v_n}{3} = \frac{v_n e^{\frac{z}{h}}}{3 n_0 \sigma_{s,n}}, \quad (17)$$

ergibt sich die Diffusionsgleichung

$$\begin{aligned} \frac{\partial \varrho}{\partial t} = & \frac{v_n}{3 n_0 \sigma_{s,n}} \frac{\partial}{\partial z} e^{\frac{z}{h}} \frac{\partial \varrho_n}{\partial z} + C'' f(E_n) e^{-\frac{\mu p}{v_0}} + (\sigma_a^*)_{n-1} v_{n-1} n_0 e^{-\frac{z}{h}} \varrho_{n-1} \\ & - (\sigma_a)_n v_n n_0 e^{-\frac{z}{h}} \varrho_n. \end{aligned} \quad (18)$$

Da sich die Neutronendichte zeitlich nicht ändert, setzen wir $\frac{\partial \varrho}{\partial t} = 0$. Führen wir nun noch die neue Variable ein:

$$x = \frac{p}{p_0} = e^{-\frac{z}{h}}, \quad (19)$$

so folgt nach einfachen Umformungen die Differentialgleichung

$$\frac{\partial^2 \varrho_n}{\partial x^2} + C'' f(E_n) e^{-\mu x} + A_n \frac{(\sigma_a^*)_{n-1} v_{n-1}}{(\sigma_a)_n v_n} \varrho_{n-1} - A_n \varrho_n = 0. \quad (20)$$

Die Lösung dieser Gleichung (20) beschreibt den Dichteverlauf der Neutronen in der Atmosphäre für die Teilchen der Energie E_n , wobei entsprechend unseren obigen Annahmen alle Partikeln aus dem Energiebereich ΔE_n wie Teilchen einheitlicher Energie behandelt werden. Daß dieses Verfahren erlaubt ist und daß das Endergebnis durch diese Vereinfachung nicht wesentlich verfälscht wird, zeigen wir am Schluß der Arbeit, indem wir die Resultate zweier getrennter Rechnungen bei verschiedener Intervallteilung miteinander vergleichen.

5. Die Lösung der Diffusionsgleichung und des Generationenproblems

Die Differentialgleichung (20) läßt sich analytisch streng integrieren. Sie stellt einen Spezialfall der folgenden allgemeinen Gleichung dar ($A_n = \alpha_n^2$)

$$\frac{\partial^2 \varrho_n}{\partial x^2} - \alpha_n^2 \varrho_n = -\Phi(x), \quad (21)$$

deren Lösung lautet:

$$\varrho_n = -e^{-\alpha_n x} \int_x^\infty dx' \left(e^{\alpha_n x'} \int_{x'}^\infty dx'' e^{-\alpha_n x''} \Phi(x'') \right) + G_n e^{\alpha_n x} + H e^{-\alpha_n x}. \quad (22)$$

Die zunächst willkürlichen Konstanten G_n und H_n sind durch die Bedingung festgelegt, daß für jede Neutronengeneration in Meereshöhe ($x = 1$) und an Rande der Atmosphäre ($x = 0$) die Teilchendichte ϱ_n verschwinden muß.

$$\varrho_n(1) = 0 \quad \varrho_n(0) = 0 \quad (23)$$

Bei dem hier gewählten Lösungsverfahren zeigt sich nun, daß die Funktion $\Phi_n(x)$ in jeder Generation die allgemeine Gestalt besitzt

$$\Phi_n(x) = \sum_\nu c_\nu e^{-\beta_\nu x}. \quad (24)$$

Setzt man diesen Ausdruck in (22) ein, so erhält man für ϱ_n die Gleichung:

$$\varrho_n = \sum_\nu c_\nu \frac{e^{-\beta_\nu x}}{\alpha_n - \beta_\nu^2} + G_n e^{\alpha_n x} + H_n e^{-\alpha_n x}. \quad (25)$$

Diese Darstellung enthält zugleich den Beweis für unsere Behauptung, daß sich $\Phi_n(x)$ immer auf die Form (24) bringen läßt, denn durch die Integration der Diffusionsgleichung entstehen nur zusätzliche Summanden des gleichen Typs und dieser Prozeß wiederholt sich von Generation zu Generation. Es ist also nur nötig, daß die Neutronen erster Generation sich in der Form (24) darstellen lassen, und das ist tatsächlich der Fall, da dann $\varrho_{n-1} = 0$ ist und damit die Gestalt besitzt

$$\Phi_1(x) = C_1 f(E_1) e^{-\mu x}. \quad (26)$$

Die Randbedingungen (23) liefern für G_n und H_n die beiden Bestimmungsgleichungen:

$$\begin{aligned} G_n &= \frac{1}{2 \sin \alpha_n} \sum_v \frac{c_v}{\alpha_n^2 - \beta_v^2} (-e^{-\beta_v} + e^{-\alpha_n}) \\ H_n &= \frac{1}{2 \sin \alpha_n} \sum_v \frac{c_v}{\alpha_n^2 - \beta_v^2} (e^{-\beta_v} - e^{\alpha_n}). \end{aligned} \quad (27)$$

Damit besitzt die Lösung der Diffusionsgleichung (20) die allgemeine Form

$$\varrho_n = \sum_v \frac{c_v}{(\alpha_n^2 - \beta_v^2)} \left[e^{-\beta_v x} - e^{-\beta_v} \frac{\sin \alpha_n x}{\sin \alpha_n} + \frac{\sin \alpha_n (x-1)}{\sin \alpha_n} \right]. \quad (28)$$

Die Gl. (28) stellt die vollständige Lösung der hier behandelten Brems- und Diffusionsprobleme dar.

Zur Ermittlung der Koeffizienten c_v und β_v schreibt man zunächst die Lösung ϱ_1 auf. Für diese gilt unter Berücksichtigung der Darstellung von $\Phi_1(x)$ nach (26) die Gleichung:

$$\varrho_1 = \frac{C_1}{\alpha_1^2 - \mu^2} f(E_1) \left[e^{-\mu x} - e^{-\mu} \frac{\sin \alpha_1 x}{\sin \alpha_1} + \frac{\sin \alpha_1 (x-1)}{\sin \alpha_1} \right]. \quad (29)$$

In diesem Ausdruck sind bei festem E_1 alle Koeffizienten bis auf C_1 bekannt. Da der Wert der letzteren Konstanten in diesem Zusammenhang nicht wieder interessiert, setzen wir ihn im folgenden gleich 10⁴, da die wesentlichen Koeffizienten c_v dann nach Gl. (20) von der Größenordnung eins werden.

Mit $\varrho_1(x)$ ist das $\Phi_2(x)$ der zweiten Generation bestimmt:

$$\Phi_2(x) = f(E_2) e^{-\mu x} + \alpha_2^2 \frac{(\sigma_{\alpha}^*)_1 v_1}{(\sigma_{\alpha})_2 v_2} \varrho_1. \quad (30)$$

Dieser Ausdruck erlaubt ϱ_2 zu berechnen, da sich $\Phi_2(x)$ wieder auf die Form (24) bringen läßt.

Auf diese Weise kann man stufenweise das jeweilige ϱ_n aus dem vorhergehenden ϱ_{n-1} berechnen und damit den Dichteverlauf in den verschiedenen Energiebereichen in jeder Höhe und Atmosphäre ermitteln.

6. Die Verteilungsfunktion $\varrho_n(x)$

Die Zahlwerte der Koeffizienten α_n , β_v und c_v lassen sich unter Verwendung der Angaben von 3. berechnen. Hierbei erhält man die in Tabelle 1 wiedergegebenen Verhältnisse.

Da es für die numerischen Rechnungen dabei nicht zweckmäßig ist, die Funktionen ϱ_n in der Form (28) darzustellen, so geben wir ihnen die Gestalt:

$$\varrho_n = \sum_v C_v e^{-\beta_v x}. \quad (31)$$

Es zeigt sich dabei, daß man in einer für alle praktischen Erfordernisse ausreichenden Genauigkeit mit 12 verschiedenen Summanden auskommt, von denen beim einzelnen ϱ_n außerdem jeweils nur ein Teil zu berücksichtigen ist. ϱ_n hat dann die Gestalt:

$$\begin{aligned} \varrho_n &= C_1 e^{-7x} + C_2 e^{4,23x} + C_3 e^{-4,23x} + C_4 e^{16,06x} \\ &+ C_5 e^{-16,06x} + C_6 e^{53,01x} + C_7 e^{-53,01x} + C_8 e^{126x} \\ &+ C_9 e^{-126x} + C_{10} e^{-191x} + C_{11} e^{-220x} + C_{12} e^{-229x}. \end{aligned} \quad (32)$$

Die Koeffizienten entnehmen wir der Tabelle 1.

Tabelle 1.
Die Koeffizienten C_i für die verschiedenen Generationen

Gen.	E_n'' (eV)	E_n' (eV)	\bar{E}_n (eV)	q_n	C_1	C_2	C_3	C_4
I	$16 \cdot 10^6$	$4 \cdot 10^6$	$9 \cdot 10^6$	q_1	-8,26	-0,00162	8,26	0
II	$4 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^6$	$2,25 \cdot 10^6$	q_2	2,54	-0,00105	5,08	$-4,192 \cdot 10^{-10}$
III	$1 \cdot 10^6$	$2,5 \cdot 10^5$	$5,6 \cdot 10^5$	q_3	3,56	$-6,396 \cdot 10^{-4}$	3,094	$-2,796 \cdot 10^{-10}$
IV	$2,5 \cdot 10^5$	$6,25 \cdot 10^4$	$1,4 \cdot 10^5$	q_4	3,45	$-5,4 \cdot 10^{-4}$	2,61	$-2,4 \cdot 10^{-10}$
V	$6,25 \cdot 10^4$	$1,56 \cdot 10^4$	$3,5 \cdot 10^4$	q_5	4,53	$-7,11 \cdot 10^{-4}$	3,44	≈ 0
VI	$1,56 \cdot 10^4$	$3,9 \cdot 10^3$	$8,8 \cdot 10^3$	q_6	7,82	$-12,27 \cdot 10^{-4}$	5,93	≈ 0
VII	$3,9 \cdot 10^3$	$9,75 \cdot 10^2$	$2,2 \cdot 10^3$	q_7	15,0	$-23,47 \cdot 10^{-4}$	11,35	≈ 0

C_5	C_6	C_7	C_8	C_9	C_{10}	C_{11}	C_{12}
I 0	0	0	0	0	0	0	0
II -7,62	0	0	0	0 a	0	0	0
III -5,08	$-1,482 \cdot 10^{-26}$	-1,571	0	0	0	0	0
IV -4,35	$-1,518 \cdot 10^{-26}$	-1,610	$0,657 \cdot 10^{-28}$	-0,144	0	0	0
V -5,69	≈ 0	-2,30	≈ 0	-0,336	0,3518	0	0
VI -9,86	≈ 0	-4,21	≈ 0	-0,862	2,44	-1,2653	0
VII -1,96	≈ 0	-8,51	≈ 0	-2,36	15,37	-32,4	20,6

Es erweist sich als unnötig, die Verteilungsfunktionen q_n für die höheren Generationen von der VIII aufwärts bis zum thermischen Bereich noch im einzelnen zu berechnen, da diese Funktionen in ihrem Verlauf sich schon bis zur VII Generation asymptotisch einer einheitlichen Form angenähert haben, die dann bis herab zu den thermischen Energien erhalten bleibt.

Physikalisch ist dieser Sachverhalt sehr plausibel, da er ja nur besagt, daß die energieärmeren Neutronen ($E < 1000$ eV) praktisch an dem Orte bleiben, den sie beim Bremsprozeß von den hohen Energien herab bis zur 1000 eV-Grenze erreicht haben. Die Umgebung dieser Stelle verlassen sie nicht mehr, bis sie schließlich absorbiert werden.

Es ist jeweils nur nötig, den Faktor anzugeben, um den sich von Generation zu Generation die Neutronenintensität durch das Spiel von Verlangsamung und der daraus folgenden Vergrößerung der Aufenthaltsdauer und Absorption verändert. Sei G_n der Gewichtungsfaktor, mit dem man q_n multiplizieren muß, um q_{n+1} zu erhalten, so ergeben sich folgende Werte:

Tabelle 2

Energiestufe	VII	VIII	IX	X	XI
\bar{E}_n (eV)	2200	549	137,3	34,3	8,61
G_n	1,94	1,91	1,84	1,71	
q_n^{\max}	11,27	21,9	41,8	76,8	131,1

Energiestufe	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI
\bar{E}_n (eV)	8,61	2,18	0,575	0,173	0,073	0,047
G_n	1,48	1,17	0,925	0,533	0,371	0,304
q_n^{\max}	131,4	194,1	227	210	112,0	41,6

Energiestufe	XVI	XVII	XVIII
\bar{E}_n (eV)	0,047	0,041	0,0395
G_n	0,304	0,286	
q_n^{\max}	41,6	12,6	3,614

Die Tabelle 2 enthält dabei neben den Gewichtsfaktoren G_n noch die Maximalwerte der jeweiligen ϱ_n . Man erkennt, daß diese Maximalwerte von der VII. ($E_n = 2200$ eV) bis zur XIII. Generation ($E_n = 0,575$ eV) monoton ansteigen. In diesen Energiebereichen übertrifft der Effekt der Intensitätsvermehrung der Neutronen durch das Anwachsen ihrer Aufenthaltszeiten in den entsprechenden Energiebereichen noch die Wirkung der Absorption, die in den an die XIV. anschließenden Generationen einen raschen Abfall von $\varrho_{n\max}$ erzeugt.

Zur Tabelle 2 ist weiterhin zu bemerken, daß die angegebenen mittleren Energien \bar{E}_n in der Nähe des thermischen Bereichs nicht von Stufe zu Stufe um den Faktor 4, sondern um weniger abnehmen, wie dies schon oben angedeutet wurde. Dies hängt damit zusammen, daß bei den Stößen der langsameren Neutronen oberhalb der 10. Generation in erster Näherung noch berücksichtigt wurde, daß die getroffenen Luftmoleküle selbst eine von Null verschiedene Energie besitzen.

Wir haben in diesem Bereiche dann für den mittleren Energieverlust eines Neutrons pro Stoß nicht mehr die Formel (2), sondern eine andere angesetzt:

$$\Delta E_n = - \frac{2Mm}{(M+m)^2} \left(E_n - \alpha \frac{3}{2} kT \right). \quad (33)$$

Diese Formel folgt für $\alpha = 1$ aus den Stoßgesetzen, wenn man den getroffenen Kernen eine Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung der Temperatur T zuordnet. In Wirklichkeit liegen die Verhältnisse freilich wesentlich komplizierter, als dies in Formel (33) zum Ausdruck kommt, da die Stöße nicht an Kernen einzelner Atome, sondern an Kernen stattfinden, die Molekülen angehören. Das bewirkt, daß α kleiner ist als Eins und außerdem auch noch von E_n abhängt.

Da aber diese Gesichtspunkte für die schließlich zu diskutierenden Fragen, wie etwa die nach den Neutronenintensitäten mit und ohne Cd-Absorber praktisch keine Bedeutung besitzen, haben wir den konstanten Zahlwert $\alpha = 1$ benützt und damit die zu je 10 Stößen gehörige Intervallbreite berechnet. Diese führt zu den in Tabelle 2 angegebenen Mittelwerten von E_n .

In nächsten Abschnitt wird noch gezeigt, wie sich die Verhältnisse ändern, wenn man den Wert $\alpha = \frac{2}{3}$ wählt. Es erweist sich in prinzipieller Hinsicht physikalisch als etwas sinnvoller ein $\alpha < 1$ zu verwenden.

7. Berechnung der Neutronenintensität aus den Funktionen $\varrho_n(x)$

Die in den vorhergehenden Abschnitten berechneten Verteilungsfunktionen ϱ_n sind nicht unmittelbar zum Vergleich mit der Erfahrung geeignet, da sie nicht die Neutronendichten der allgemein üblichen Form darstellen.

Sei etwa $\chi(x, E) dE$ die Zahl der Neutronen pro cm^3 im Energieintervall von E bis $E + dE$, dann erhält man die oben benutzten $\varrho_n(x)$ durch folgende Integrationsvorschrift:

$$\varrho_n(x) = \int_{E_n'}^{E_n''} \chi(x, E) dE. \quad (34)$$

Es entspricht unserem bisher angewendeten Näherungsverfahren, daß wir dieses Integral in folgender Weise auswerten:

$$\varrho_n(x) = (E_n'' - E_n') \chi(x, \bar{E}_n). \quad (35)$$

Wir multiplizieren also die Breite des Integrationsbereichs mit einem mittleren $\chi(x, \bar{E}_n)$. Diese Methode kann bei monoton verlaufenden $\chi(x, E)$ sogar ganz exakt

sein, wenn man das geeignete \bar{E}_n kennt. An dieser Stelle werden wir jedoch nicht das richtige, sondern ein etwas davon verschiedenes, und zwar das \bar{E}_n der Tabelle 2, das ja nahezu in der Mitte des Integrationsbereiches liegt, verwenden und insofern einen gewissen Fehler begehen. Wenn man aber bedenkt, daß sich die Zahlwerte von $\varrho_n(x)$ bzw. $\chi_n(x, E)$ über mehrere Zehnerpotenzen hinwegbewegen, erscheinen die hier eingeführten Ungenauigkeiten, die nur Fehler der Größenordnung Eins erzeugen können, ziemlich geringfügig.

Da nun einerseits bei unserem Rechenverfahren die Neutronenintensitäten nur in ihrem relativen Verlauf festgelegt sind, andererseits ΔE_n proportional ist zu \bar{E}_n , so haben wir weiterhin die Größe $\chi(n, E)$ im folgenden einfach der Gleichung entnommen:

$$\chi(x, \bar{E}_n) \Delta \bar{E}_n = \frac{1}{E_n} \varrho_n(x) \Delta E_n. \quad (36)$$

Die Funktion $\chi(x, \bar{E}_n) \Delta \bar{E}_n$ stellt also bis auf einen Zahlenfaktor, der ihren Verlauf an die Beobachtungsergebnisse anschließt, die Neutronendichte pro cm^3 im Energiebereich ΔE_n dar. Wir werden dabei nachträglich wieder zur kontinuierlich zusammenhängenden Funktion übergehen, nachdem wir die $\chi(x, \bar{E}_n)$ zunächst stufenweise ermittelt und dann graphisch interpoliert haben und können dann die \bar{E}_n durch das für alle Energiewerte definierte E ersetzen:

$$\chi(x, E) dE = \frac{1}{E} \varrho_E(x) dE. \quad (37)$$

8. Der räumliche Verlauf der Neutronendichte

In Abb. 1 sind die Verläufe der Funktionen $\chi(x, \bar{E}_n)$ für die 1. bis 7. Generation eingetragen. Die Lage des zu jeder Generation gehörigen Intensitätsmaximums ist durch einen Pfeil hervorgehoben. Es ergibt sich dabei das bemerkenswerte Resultat, daß für die energiereichen Neutronen im Bereiche von 4–16 MeV das Maximum in etwa 13–14 km ($p/p_0 = 0,185$) Höhe liegen sollte, während es sich für die Neutronen der 2. Generation ($1 < E < 4$ MeV) bereits zu etwa 17 km ($p/p_0 = 0,120$) verschoben hat.

Schon in der 3. Generation ($0,25 < E < 1$ MeV) erreicht es schließlich eine Höhe von 19,5 ($p/p_0 = 0,085$) km und bei noch kleineren Neutronen-

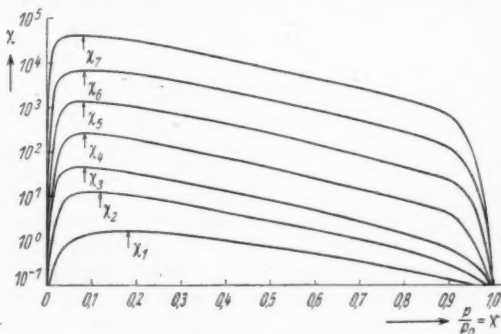


Abb. 1. Der räumliche Verlauf der Neutronendichte

$\chi_n = \chi(x, \bar{E}_n).$			
$\chi_1: \bar{E}_1 = 9 \text{ MeV}$	$\chi_5: \bar{E}_5 = 3,5 \text{ keV}$		
$\chi_2: \bar{E}_2 = 2,25 \text{ MeV}$	$\chi_6: \bar{E}_6 = 8,8 \text{ keV}$		
$\chi_3: \bar{E}_3 = 0,56 \text{ MeV}$	$\chi_7: \bar{E}_7 = 2,2 \text{ keV}$		
$\chi_4: \bar{E}_4 = 0,14 \text{ MeV}$			

Die Pfeile bezeichnen die Stellen der Dichtemaxima

Die Pfeile bezeichnen die Stellen der Dichtemaxima

energien rückt es nur noch sehr wenig nach oben. Die Konvergenzstelle, die praktisch von der 5.—6. Generation ab erreicht wird, liegt bei 20 km ($p/p_0 = 0,08$).

Physikalisch ist dieses Abwandern des Intensitätsmaximums der Neutronen nach größeren Höhen hin sehr plausibel. Wie wir schon oben bemerkten, werden in den höher gelegenen dünnen Luftschichten die freien Weglängen der Neutronen und damit ihre Aufenthaltsdauern in bestimmten Energiebereichen immer größer. Dies hat im Endeffekt zur Folge, daß man im Bereich von 20 km Höhe für die langsamen Neutronen effektiv größere Intensitäten mißt als in den tiefer liegenden Schichten zwischen 12—15 km, in denen unter den hier diskutierten, etwas stark schematisierten Annahmen über den Verlauf der Erzeugungsraten schneller Neutronen gerade diese Teilchen ihre maximale Häufigkeit besitzen.

Da die verschiedenen Kurven von χ_1 bis χ_4 sehr flache Maxima besitzen und darum ihre genaue Lage nicht leicht festzulegen ist, andererseits das Erzeugungsmaximum schneller Neutronen in Wirklichkeit höher liegen kann, als aus unseren

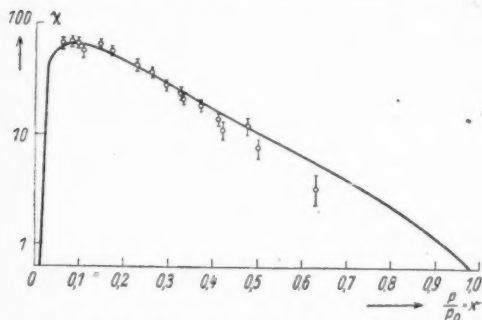


Abb. 2. Vergleich der theoretisch berechneten Intensitätskurve der Neutronen in der Atmosphäre mit den Meßergebnissen von Yuan⁵⁾

Annahmen hervorgeht, so ist wohl möglich, daß der hier diskutierte Effekt experimentell nicht so ausgeprägt bemerkbar sein wird, wie nach Abb. 1 zu erwarten wäre. Immerhin aber möchten wir vermuten, daß bei Messungen, in denen etwa nur die schnellen Neutronen erfaßt werden, vom Höherwandern des entsprechenden Häufigkeitsmaximums mit fallender Neutronenenergie etwas bemerkbar sein mußte.

Um die Aussagen der Theorie mit den Messungen direkt vergleichen zu können,

haben wir in Abb. 2 die Ergebnisse von Yuan⁵⁾ und die theoretisch berechnete Kurve für die langsamen Neutronen, die in ihrem relativen Verlauf mit χ_1 übereinstimmt, gleichzeitig aufgetragen. Die theoretische Kurve wurde dabei so umgerechnet, daß sie im Maximum exakt zu den experimentellen Werten paßt.

Man erkennt, daß die Aussagen von Theorie und Experiment über den räumlichen Verlauf der Neutronenintensitäten weitgehend übereinstimmen, insbesondere sind die Messungen mit dem wichtigsten Ergebnis der Theorie, demzufolge das Intensitätsmaximum im Bereich um 20 km Höhe auftreten soll, sehr gut verträglich.

Wir möchten diesen Gesichtspunkt betonen, da es Messungen gibt, die zu ganz andersartigen Ergebnissen kommen. So finden Korff und Cobas¹²⁾ bei Registrierungen bis zu etwa 27 km Höhe (2 cm Hg) noch kein Intensitätsmaximum. Immerhin ist in diesen großen Höhen die statistische Genauigkeit der Messungen noch nicht so groß, daß der Befund als gesichert betrachtet werden kann.

Anders hingegen liegen die Verhältnisse offenbar bei V-2-Messungen, bei denen sich nach Rossi¹³⁾ die beobachtete Neutronenintensität in Höhen, die

¹²⁾ S. A. Korff u. A. Cobas, P. R. 73, 1010 (1948).

¹³⁾ B. Rossi, Rev. mod. Physics 20, 553 (1948).

praktisch dem Luftdruck Null entsprechen, dem bekannten exponentiellen Anstieg der unteren Atmosphäre einfügt. An der Richtigkeit des Meßergebnisses ist wohl kaum zu zweifeln, nur möchten wir nach den Ergebnissen der vorliegenden theoretischen Untersuchungen schließen, daß die beobachteten Neutronenhäufigkeiten kein direktes Maß für die in der freien Atmosphäre vorhandenen Neutronen darstellen. Der Raketenkörper der V 2 stellt für sich genommen schon eine ausreichende Materienmenge dar, in der so viele Neutronen erzeugt und verlangsamt werden können, daß die Mitwirkung einer Lufthülle nicht mehr so wesentlich ist. Bei einem Gewicht der Rakete von etwa 10 t ist diese bereits einer Luftkugel von 30 m Durchmesser unter Normalbedingungen massenäquivalent, deren Wirkungen keinesfalls vernachlässigbar klein sind. Bei solchen V-2-Messungen müßten sich demnach ganz andere Ergebnisse für die Neutronenhäufigkeiten in großen Höhen einstellen, wenn man durch geeignete Abschirmung die aus dem Raketenkörper kommenden Neutronen ausdrücklich vom Meßgerät fernhält.

9. Die Energieverteilung der Neutronen in der Atmosphäre

Die Energieverteilung der Neutronen kann man aus den Angaben über die χ_n entnehmen, indem man für festes x die χ -Werte der verschiedenen Generationen ermittelt. Dabei ergibt sich, daß nur für Energien $E > 10^5$ eV die Energiespektren eine geringfügige Höhenabhängigkeit zeigen, die damit zusammenhängt, daß ja auch die Intensitätsmaxima in den verschiedenen Generationen in verschiedenen Höhen liegen.

In Abb. 3 sind die entsprechenden Verteilungsfunktionen für $p/p_0 = x = 0,05; 0,1; 0,5$ und $0,9$ eingetragen. Wenn man von den nicht sehr wesentlichen Unterschieden der verschiedenen Kurven absieht, so läßt sich feststellen, daß im Bereiche von 10^5 bis 10^7 eV die Intensität etwa um einen Faktor 10^3 absinkt, und dies ist gerade zu erwarten, wenn man bedenkt, daß sich nach Fermi eine Energieverteilung der Form $dE/E^{1,5}$ ergeben sollte, wenn keine Absorptionsprozesse auftreten.

Für kleinere Energien liegen die Verhältnisse hingegen anders. Für diese verschwindet die Höhenabhängigkeit des Energiespektrums vollständig. Es gibt demnach eine für alle Höhen universelle Verteilungsfunktion. Allerdings wird diese sich nun nicht mehr durch die Fermi-Verteilung beschreiben lassen, sondern infolge der in diesem Bereich vorhandenen echten Absorption merklich flacher verlaufen als diese.

Die Gestalt dieser Funktion läßt sich für Energien $E > 0,5$ eV den Angaben der Tabellen 1 und 2 unmittelbar entnehmen. Für kleinere Energien hängt ihr Verlauf wesentlich davon ab, welchen Wert man dem Koeffizienten α von Gl. (33) zuschreibt. Die Gestalt von $\chi(E) dE$ ist nun in Abb. 4 für die beiden Zahlwerte $\alpha = 1$ und $\alpha = 2/3$ wiedergegeben. Dabei führt $\alpha = 1$ zu dem auf den ersten Blick scheinbar merkwürdigen Resultat, daß die Neutronenintensität ganz dicht oberhalb

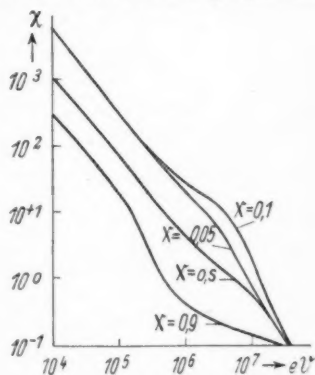


Abb. 3. Die Energieverteilung der Neutronen im Bereiche hoher Energien und für verschiedene Höhen.
($x = p/p_0$)

der mittleren thermischen Energie eine scharfe Spitze besitzt. Dieses Ergebnis ist aber deshalb nicht verwunderlich, da bei unserem Näherungsverfahren, das nur mit Mittelwerten der Energie rechnet, Neutronen mit subthermischer Energie gar nicht entstehen können. Es tritt darum oberhalb der mittleren thermischen Energie eine Dichtestauung ein, die mathematisch ohne Bedeutung ist, da das Integral über $\chi(E)$ auch an der Stelle der Divergenz konvergiert, die aber physikalisch bedeutet, daß es trotz aller Absorptionsprozesse einem Teil der Neutronen gelingt, in Energiebereiche unterhalb der mittleren thermischen vorzudringen.

Für $\alpha = 2/3$ ist diese Schwierigkeit völlig beseitigt. Das Energiespektrum besitzt bei $E \approx 0,04$ eV ein Maximum. Für andere Werte von α würde sich dessen Lage verschieben. An welcher Stelle es bei den in der Atmosphäre wirklich auftretenden Neutronen liegt, läßt sich nach unserem Verfahren allerdings nicht

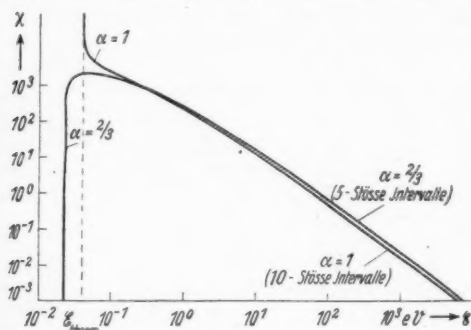


Abb. 4. Die Energieverteilung der Neutronen zwischen $\sim 10^{-1}$ und $\sim 10^4$ eV.

verfälscht wird. Man sieht aber, daß im gesamten Bereich von $0,5$ bis $4 \cdot 10^3$ eV beide Integrationskurven praktisch die gleichen Resultate ergeben.

Es ist zweckmäßig, den Verlauf von $\chi(E)$ analytisch zu approximieren. Da in der doppelt logarithmischen Darstellung der Abb. 4 die Funktion $\chi(E)$ nahezu geradlinig verläuft, so läßt sich diese Funktion einfach durch ein Potenzgesetz annähern, und man erhält in einer für unsere Zwecke ausreichende Näherung:

$$\left. \begin{aligned} \chi(E) dE &= 0 & \text{für } E < E_{\text{therm.}} \\ \chi(E) dE &= C_1 \frac{dE}{E^{1,29}} & \text{für } E_{\text{therm.}} < E < 10^3 \text{ eV.} \end{aligned} \right\} \quad (38)$$

Diese sehr vergrößerte Darstellung scheint uns in Anbetracht der oben diskutierten Unsicherheiten, die mit dem unbekannten Koeffizienten α zusammenhängen, erlaubt, zumal wir im folgenden nur Integraleffekte diskutieren, bei denen es auf die genaue Kenntnis von $\chi(E)$ in der Nähe von $E_{\text{therm.}}$ gar nicht ankommt.

Daß andererseits der in (38) auftretende Exponent 1,29 kleiner ist als der Fermische (1,5), entspricht unseren Erwartungen, da die Existenz der Absorptionsprozesse und deren $\frac{1}{v}$ -Abhängigkeit zu einem flacheren Verlauf von $\chi(E)$ bei kleineren Energien führen muß, als das beim Fermischen Verteilungsgesetz der Fall ist.

ermitteln. Für einen Vergleich mit der Erfahrung ist dies ohnehin nicht von Bedeutung, solange nicht sehr genaue Messungen in diesem Bereich vorliegen.

Zur Abb. 4 ist weiterhin noch zu bemerken, daß die dort dargestellte Kurve für $\alpha = 2/3$ mit engerer Intervallteilung (5 Stöße = Intervalle) berechnet wurde. Es sollte damit geprüft werden, ob durch unsere Beschränkung auf 10-Stöße-Intervalle die Energieverteilung der Neutronen noch merklich

10. Die Cadmium- und Borabsorption

Um das Ergebnis (38) mit der Erfahrung vergleichen zu können, berechnen wir den zu erwartenden Effekt, bei der Umhüllung eines Borbifluoridzählrohrs mit einer dünnen Absorbierschicht.

Da der durch ein solches Zählrohr hindurchtretende Neutronenstrom aus $\chi(E) dE$ hervorgeht, indem man diesen Ausdruck mit der Neutronengeschwindigkeit multipliziert, die Nachweiswahrscheinlichkeit durch den (n, α) -Prozeß am Bor umgekehrt proportional zu $1/v$ ist, so erhält man die beobachtete Neutronenintensität I_1 einfach durch den Ausdruck (C_2 ist eine Apparatekonstante):

$$I_1 = C_2 \int_{E_{\text{therm}}}^{\infty} \frac{dE}{E^{1,29}} = \frac{C}{0,29 E_{\text{therm}}^{0,29}} \quad (39)$$

Umgibt man das Zählrohr hingegen mit einem Absorber der Dicke d und vom Wirkungsquerschnitt σ , dann beobachtet man die Neutronenhäufigkeit I_2 (n = Anzahl der Absorberkerne/cm³):

$$I_2 = C_2 \int_{E_{\text{therm}}}^{\infty} \frac{e^{-\sigma n d}}{E^{1,29}} dE \quad (40)$$

Es ist für die folgenden Betrachtungen wichtig, daß nur geringe Absorbermengen benutzt werden, da sonst zusätzliche Erzeugungs- und Diffusionsprozesse von Neutronen berücksichtigt werden müßten, deren Erfassung nur sehr schwer möglich ist.

Es werde nun angenommen, daß Cd-Absorberbleche von etwa 0,5 mm Dicke verwendet werden. Diese haben die Wirkung, daß alle Neutronen unterhalb von 0,45 eV praktisch absorbiert werden, während diejenigen oberhalb dieser Schranke nahezu quantitativ das Zählrohr erreichen können. Man erhält deshalb für das Intensitätsverhältnis I_2/I_1 in diesem Falle:

$$\frac{I_2}{I_1} = \left(\frac{E_{\text{therm}}}{0,45 \text{ eV}} \right)^{0,29} = \frac{1}{2,03} \quad (41)$$

Messungen über dieses Verhältnis liegen vor von Korff und Hammermesh¹⁴⁾, Agnew, Bright und Froman¹⁵⁾, dann von Korff, George und Kerr¹⁶⁾ und auch von Yuan⁵⁾.

Die Messungen der verschiedenen Verfasser ergeben:

Beobachter	I_2/I_1	Höhe	Cd-Absorberdicke
Korff u. Hammermesh ¹⁴⁾	2/3	2—5 m W.Ä.	0,75 mm
Agnew, Bright, Froman ¹⁵⁾	1/2,2	2300 m—10 000 m	0,7 mm
Korff, George u. Kerr ¹⁶⁾	1/2,2	1000 m—22 000 m	0,75 mm
Yuan ⁵⁾	1/2,2	2 cm Hg—22, 8 cm Hg	0,75 mm

In Anbetracht der Schwankungen der experimentellen Angaben scheint uns die Übereinstimmung zwischen dem Theoretischen Wert $I_2/I_1 = 1/2,03$ und den Meßergebnissen sehr befriedigend. Es sei hier noch darauf hingewiesen, daß sich bei Annahme einer Energieverteilung der Form $dE/E^{1,5}$ ein $I_2/I_1 = 1/3,4$ ergeben hätte.

¹⁴⁾ S. A. Korff u. B. Hammermesh, P. R. 69, 155 (1946).

¹⁵⁾ H. M. Agnew, W. C. Bright u. D. Froman, P. R. 72, 203 (1947); 70, 102 (1946).

¹⁶⁾ S. A. Korff, M. S. George u. J. W. Kerr, P. R. 73, 1133 (1948).

Der Vergleich der theoretischen Aussagen mit den Ergebnissen von Borabsorptionsmessungen ist dadurch erschwert, daß Borabsorber infolge ihres kleineren Wirkungsquerschnitts notwendigerweise mehr Materie enthalten müssen, um gut meßbare Effekte zu erzielen. Messungen mit dünnen Borschichten liegen leider nur in beschränktem Umfang vor. Die in diesem Falle ausgelösten Wirkungen lassen sich auf folgende Weise leicht abschätzen. Man kann, ohne den in Abb. 4 dargestellten Ergebnissen Gewalt anzutun, den Exponenten in (38) näherungsweise auch durch den Wert $5/4$ ersetzen. Wenn man zugleich noch bedenkt, daß im Falle des Bors $\sigma \sim \frac{1}{v}$ ist, so folgt für das Intensitätsverhältnis I_2/I_1 mit und ohne Borabsorber

$$\left(\frac{I_2}{I_1}\right)_{\text{Bor}} \approx \frac{\int_{E_{\text{therm}}}^{\infty} \frac{e^{-\sqrt{\frac{\epsilon}{E}}}}{E^{5/4}} dE}{\int_{E_{\text{therm}}}^{\infty} \frac{dE}{E^{5/4}}} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left(\frac{E_{\text{therm}}}{\epsilon}\right)^{1/4} \Phi \left[\left(\frac{\epsilon}{E_{\text{therm}}}\right)^{1/4}\right] \quad (42)$$

und für $\epsilon > E_{\text{therm}}$:

$$\left(\frac{I_2}{I_1}\right)_{\text{Bor}} \approx \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left(\frac{E_{\text{therm}}}{\epsilon}\right)^{1/4} \quad (42a)$$

Hierbei ist ϵ definiert durch die Gleichung:

$$\epsilon = E \sigma^2(E) \cdot n^2 \cdot d^2 \quad (43)$$

(n = Anzahl der Boratome/cm², d = Dicke des Borabsorbers).

Φ ist das Gaußsche Fehlerintegral.

$$\Phi(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-x^2} dx; \quad x > 1 \quad \Phi(x) \approx 1.$$

Borabsorptionsmessungen mit Schichtdicken von $d = 0,7$ cm wurden von Korff, George und Kerr¹⁶⁾ durchgeführt. Für diese Messungen wird ϵ :

$$\epsilon = E_{\text{therm}} \cdot 600^2 \cdot 10^{-48} \left(\frac{4}{1,67 \cdot 10^{-24} \cdot 55}\right)^2 \cdot 0,7^2.$$

Für $E_{\text{therm}} = 0,039$ eV wird daraus

$$\epsilon = 13 \text{ eV}.$$

Und das ergibt für das gesuchte Intensitätsverhältnis

$$\left(\frac{I_2}{I_1}\right)_{\text{Bor theor.}} = 0,89 \frac{1}{335^{1/4}} = \frac{1}{4,8} \quad (44)$$

Die Messungen liefern hingegen den Wert

$$\left(\frac{I_2}{I_1}\right)_{\text{Bor exp.}} = \frac{1}{3,75} \quad (45)$$

Der experimentell gefundene Wert zeigt, daß die Unterschiede der Meßergebnisse mit und ohne Borabsorber um etwa 25% geringer sind als nach (44) theoretisch zu erwarten wäre. Die Diskrepanz ist eher noch etwas größer als es bei einem

Vergleich der Zahlen 3,75 und 4,8 in (44) und (45) erscheinen möchte, da das theoretisch abgeleitete Energiespektrum nicht mit $E^{-5/4}$ sondern besser mit $E^{-1,29}$ abfällt. Die Abweichungen zwischen Theorie und Experiment liegen aber gerade in dem Sinne, wie sie zu erwarten sind, wenn im Absorber durch Kernzertrümmerungen zusätzliche Neutronen erzeugt werden, die bei der Messung mit erfaßt werden. Diese müssen die beiden Meßwerte mit und ohne Absorber einander annähern und das ist ja gerade der Fall.

Die Größe des dadurch bewirkten Effektes ist ohne genaue Kenntnis der experimentellen Anordnung schwer abzuschätzen. Wir schließen aber aus dem experimentellen Befund von Agnew, Bright und Froman¹⁵⁾, die bei ähnlichen Messungen mit einem wesentlich dickeren Borabsorber (2,5 cm) ein nur wenig verändertes Verhältnis $I_2/I_1 = 1:4,2$ fanden, daß der erwähnte Effekt eine erhebliche Rolle spielen muß. Nur so ist jedenfalls zu verstehen, daß beide Forschergruppen trotz der großen Unterschiede in den Absorberdicken nahezu dieselben Meßwerte erhalten.

Zu erwähnen ist noch, daß sich unter den oben diskutierten Bedingungen für eine Verteilungsfunktion $dE/(E^{1,6})$ ein Intensitätsverhältnis $I_2/I_1 = 1:18$ ergibt, das um mehr als einen Faktor 4 vom experimentellen abweicht.

Abschließend wird man aus der Tatsache, daß im Falle der Cd-Absorption und im Falle der Bor-Absorption in dünner Schicht sich aus Gl. (38) Zahlenwerte für I_2/I_1 ergeben, die in plausibler Weise mit den Beobachtungen übereinstimmen, den Schluß ziehen, daß das abgeleitete Energiespektrum eine den wirklichen Verhältnissen in der Atmosphäre relativ gut angepaßte Beschreibung darstellt.

¹⁵⁾ E. Bagge, Die Deutschen Arbeiten zur Theorie der kosm. Strahlung. Fiat Reviews of German Science (Band XIII).

Hamburg, Physikalisches Staatsinstitut.

(Bei der Redaktion eingegangen am 22. Juli 1949.)

Zur auslösenden Komponente der Kernzertrümmerungen der Ultrastrahlung¹⁾

Von K. H. Höcker und E. Schopper

(Mit 3 Abbildungen)

Max v. Laue zum 70. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht

Die experimentellen Beobachtungsdaten über die Kernzertrümmerungen der Ultrastrahlung (Sterne) ergeben keine direkte Aussage über die auslösende Strahlung.

Es wird daher der Versuch gemacht, an Hand von Wirkungsquerschnitten und Komponentenintensitäten, die sich aus dem Gesamtbild der Ultrastrahlung ergeben, die Sternerzeugung zu berechnen und durch Vergleich mit der Erfahrung eine Aussage über die auslösende Komponente zu gewinnen. Die Annahme, daß die Sterne bei der Wechselwirkung der Protonen der Primärkomponente und ihrer sekundären Neutronen entstehen, ergibt trotz relativ großer Wirkungsquerschnitte zu geringe Sternhäufigkeit.

Die Hinzunahme von Neutrettos ergibt eine bessere Darstellung der Häufigkeit und der Höhenabhängigkeit.

Der beobachtete Überschuß an Neutralen unter den auslösenden Teilchen und die Verschiebung des Energiespektrums der Sterne mit der Höhe wird zwanglos erklärt.

Ein vollständiges Bild der Genetik der kosmischen Ultrastrahlung erfordert die Zuordnung sämtlicher Komponenten des vielfältigen Erscheinungskomplexes in ihren gegenseitigen Wechselbeziehungen. Unter diesem Gesichtspunkt ist auch der Zusammenhang der nuklearen Komponente mit den Entstehungsmechanismen der übrigen Sekundäreffekte zu erörtern. Unter der nuklearen Komponente sei hierbei der Strom von Teilchen verstanden, deren Ruhemasse \geq der Protonenmasse ist. Sofern sie nicht der Primärkomponente angehören, dem Teilchenstrom, der, im wesentlichen aus Protonen bestehend, aus dem Kosmos in unsere Atmosphäre einfällt, müssen wir versuchen, ihren Erzeugungsmechanismus zu ermitteln.

Einen ergiebigen nukleonenbildenden Prozeß haben wir in den in der Wilsonkammer und in der photographischen Platte beobachteten Kernzertrümmerungen

¹⁾ Erweiterte Fassung der Tagungsvorträge Heidelberg, Physikalische Gesellschaft, Januar 1949.

(Sterne) vor uns. Die experimentellen Beobachtungen ergeben keine direkte Aussage über die sie auslösende Strahlung: Nach Wilsonkammeraufnahmen werden sie in mittleren Höhen in überwiegendem Maße durch Neutrale ausgelöst^{2) 3)}, Sofern ionisierende Teilchen beobachtet sind, sind sie schwach ionisierend⁴⁾. In diesem Falle können wir zeigen, daß es sich um Protonen der Primärkomponente handelt, während als neutrale Teilchen Neutronen und neutrale Mesonen (Neutrettos) in Frage kommen. Die Auslösung von Sternen durch geladene Schwere Mesonen (σ -Sterne), die in der photographischen Platte beobachtet wurde^{5) 29) 30)}, ist vergleichsweise selten.

Über die Primärkomponente existieren bislang kaum direkte Daten. Wir können unsere Kenntnis über die auslösende Strahlung der Sterne nur dadurch präzisieren, daß wir sie in dem eingangs erwähnten Sinn durch rechnerische Abschätzung an Hand der beobachteten Absoluthäufigkeit, Höhenabhängigkeit und der Wirkungsquerschnitte der jeweiligen Wechselwirkungen in das Komponentenbild einordnen, wobei vice versa die Untersuchung der Sterne die Aussagen über andere Komponenten erweitert.

Unseren Überlegungen ist eine Komponentenaufteilung zugrunde gelegt, die der eine von uns (K. H. Höcker⁶⁾) unter der Vorstellung der Beteiligung neutraler Mesonen an der Bildung der Mesonenkomponente vorgenommen hat. Die verwendeten experimentellen Daten sind im wesentlichen übereinstimmend mit den von Rossi in seinem Übersichtsbericht⁷⁾ mitgeteilten; bezüglich der Sterne haben wir auf eigene Messungen (E. Schopper^{8) 9)}) sowie von anderen Autoren¹⁰⁻¹⁶⁾ veröffentlichte Daten zurückgegriffen.

I. Experimentelle Grundlagen

1. Sternhäufigkeit

Über die Häufigkeiten und die Höhenabhängigkeit der Sterne existieren Beobachtungen mit der Wilsonkammer^{2) 3) 4) 12)} und mit der photographischen Platte^{8-11) 13-16)}. Mit der letzteren Methode hat der eine von uns^{8) 9)} die Höhenabhängigkeit der Sternerzeugung bis in eine Höhe von 95 g cm^{-2} bestimmt, durch Exposition von Platten in beispielsweise 250, 3450 m Höhe, durch Höhenflüge ($\sim 8000 \text{ m}$) und Ballonaufstiege (Mittelwert 17000 m). Die Ergebnisse sind in Abb. 1 dargestellt.

²⁾ R. B. Brode, M. A. Starr, *Physic. Rev.* **53**, 3 (1938); S. H. Neddermeyer, C. D. Anderson, *Physic. Rev.* **54**, 88 (1938).

³⁾ W. B. Fretter, W. E. Hazen, *Physic. Rev.* **70**, 230 (1946).

⁴⁾ W. M. Powell, *Physic. Rev.* **69**, 385 (1946).

⁵⁾ D. H. Perkins, *Nature* **159**, 126 (1947); *Nature* **160**, 707 (1947).

⁶⁾ K. H. Höcker, in *Annalen Phys.* **VI** im Druck; im folgenden als H IV zitiert.

⁷⁾ B. Rossi, *Rev. mod. Physics* **20**, 537 (1948).

⁸⁾ E. Schopper, *Naturwiss.* **25**, 557 (1937); *Physik. Z.* **40**, 22 (1939).

⁹⁾ E. Schopper, im Druck; im folgenden als Sch I zitiert.

¹⁰⁾ G. Stetter, M. Wambacher, *Physik. Z.* **40**, 272 (1939).

¹¹⁾ M. Wambacher, *Mitt. d. Inst. f. Radiumforschung* (Wien 1940) Nr. 435.

¹²⁾ W. M. Powell, *Physic. Rev.* **61**, 670 (1942).

¹³⁾ A. Jdanow, N. A. Perfilov, N. J. Deisenrod, *Physic. Rev.* **65**, 202 (1944).

¹⁴⁾ D. U. Bose, B. Chowdry, *Nature* **145**, 894 (1940).

¹⁵⁾ Siehe B. Rossi (a. a. O.).

¹⁶⁾ E. Groß, S. Kusaka, G. Snow, *Physic. Rev.* **71**, 463 (1947).

Über der Höhe x in Masseneinheiten (g cm^{-2}) ist die im g Materie sekundlich erzeugte Zahl der Sterne aufgetragen (Dimension: $\text{g}^{-1} \text{sec}^{-1}$). Dabei sind alle Sterne mit mehr als 2 Teilchenspuren gezählt.

Nun sind aber in den in den unteren Atmosphärenschichten exponierten Platten (Expositionsdauer von mehreren Wochen) energiearme „Pseudosterne“ enthalten, hervorgerufen durch radioaktive Verseuchung, von größenordnungsmäßig gleicher Häufigkeit wie die echten durch Ultrastrahlung ausgelösten Sterne. Diese

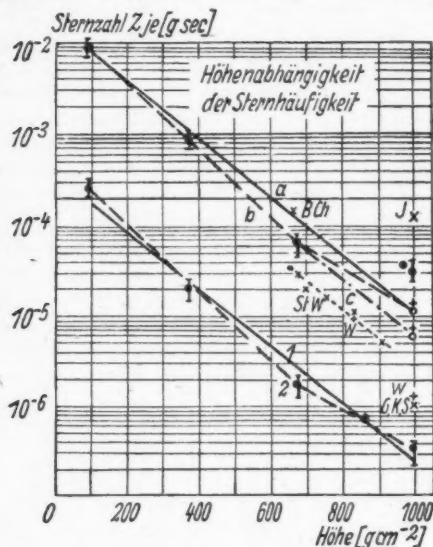


Abb. 1. Absoluthäufigkeit und Höhenabhängigkeit der Kernzertrümmerungen. Φ Meßwerte Schopper — \circ Korrigierte Werte Schopper — \circ W: Wambacher¹¹⁾ — \times St, W: Stetter und Wambacher¹⁰⁾ — \ast G, K, S.: Groß, Kusaka, Snow¹⁰⁾ — \triangle J: Jdanow¹³⁾ — \triangle B, Ch: Bose, Chowdry¹⁴⁾

ergibt sich dann $L = a^{-1} = 138 \text{ g cm}^{-2}$ als Absorptionsdicke in Luft (Kurve 1). Diese Absorptionsdicke wird auch von Bernardini und Mitarbeitern¹⁷⁾ angegeben.

Die Meßpunkte lassen aber auch die Deutung zu, daß die Höhenabhängigkeit der Sterne nach Kurve 2 verläuft. Sie bedeutet eine nicht einheitliche, von verschiedenen Komponenten bewirkte Sternherzeugung. Dafür sprechen einige noch zu diskutierende Argumente. In den oberen Atmosphärenschichten entspricht der Höhenverlauf der Sternhäufigkeit einer Absorptionsdicke $L = 120 \text{ g cm}^{-2}$ in Luft. Sie stimmt mit dem für die Erzeugung von Stößen und harten Schauern gemessenen Wert überein¹⁸⁾.

¹⁷⁾ Bernardini, Cortini, Manfredini, Phys. Rev. **74**, 845 (1948); **74**, 1878 (1948).

¹⁸⁾ L. Janossy, G. D. Rochester, Proc. Roy. Soc. London A **179**, 361 (1942).

¹⁹⁾ J. Tinlot, Physic. Rev. **s.** (15).

sind von echten Ultrastrahlungs-Sternen deshalb schwer zu trennen: Das Teilchenspektrum energiearmer Sterne weist u. U. einen Überschuß von α -Teilchen gegenüber den Protonen auf, so daß ein nur α -Teilchen enthaltender Stern nicht unbedingt radioaktiver Herkunft zu sein braucht. Zur Eliminierung der Pseudosterne wurden daher zunächst nur solche Sterne gezählt, die mindestens eine Spur mit mehr als 10 cm Luftreichweite enthalten. Diese sind sicher nicht radioaktiven Ursprungs.

Bei dieser Zählung ergeben sich die im unteren Teil der Abb. 1 in relativen Einheiten eingetragenen Werte. Es sind Mittelwerte aus einer jeweils größeren Zahl von Platten mit mindestens 200 Sternen je Meßpunkt, deren experimentell ermittelte Schwankungsbreiten mit eingezeichnet sind. Unter der Annahme einer rein exponentiellen Höhenabhängigkeit der Kernzertrümmerungs-Häufigkeit

$$Z(x) = Z_0 e^{-ax} \quad (1)$$

Für die Höhenabhängigkeit aller Sterne (mit mehr als 2 Teilchenspuren) ergibt sich daraus folgender Verlauf: Wenn wir von den Meßpunkten der Stratosphäre (bei denen Pseudosterne vernachlässigbar sind) ausgehend, eine Kurve a mit der Absorptionsdicke $L = 138 \text{ cm}^{-2}$ zugrunde legen, erhalten wir die korrigierten Häufigkeiten ($\bar{\sigma}$) am Erdboden. Die Meßwerte vom Jungfraujoch (3400 m ü. NN, 675 g cm^{-2}) liegen dann zu tief. Mit einem Höhenverlauf entsprechend $L = 120 \text{ g cm}^{-2}$ erhalten wir andererseits eine bessere Darstellung der Häufigkeiten in der oberen Atmosphäre. Die Fortsetzung vom Jungfraujochwert (675 g cm^{-2}) bis zum Bodenwert nach Kurve b (parallel 2) ergibt praktisch dieselben Werte wie Kurve a . Dagegen sprechen die von Stetter und Wambacher^{10 11)} mitgeteilten Häufigkeiten eher für eine Fortsetzung des Höhenverlaufs mit $L = 138 \text{ g cm}^{-2}$ und ergeben die tiefer liegenden Bodenwerte. Die gesamte Schwankungsbreite beträgt $7 \cdot 10^{-6}$ bis $1,1 \cdot 10^{-5}$ Sterne je (g sec^{-1}); die Angaben auf Meereshöhe sind also auf den Faktor 2 genau. Wie groß die Differenzen in den Absolutwerten bei den einzelnen Autoren sind, zeigen die Meßpunkte J (Jdanow) und W (Wambacher) und GKS (Groß, Kusaka, Snow)*).

In Tabelle 1 (Spalte 2) haben wir Mittelwerte aus unseren bisherigen Beobachtungen zusammengestellt, die also auf den Faktor 2 genau sein mögen. Ferner enthält Tabelle 1 die von uns gemessenen Häufigkeiten der Einzelspuren von Protonen je cm^2 bezogen auf eine 100μ dicke photographische Schicht⁸⁾). Mitbenutzt sind dabei die von Widhalm²⁰⁾ und von Wilkins und Helens²¹⁾ angegebenen Werte. Von neueren Untersuchungen^{5) 15) 22)} sind ebenfalls einzelne Daten veröffentlicht. Wir berechnen daraus später (s. S. 348) die Häufigkeit der Neutronen im Energiebereich $3 \cdot 10^7 < E < 2 \cdot 10^8 \text{ eV}$, deren allseitige Intensität als H''' in Spalte 4 aufgeführt ist.

Tabelle 1. Häufigkeiten der Sterne

Höhe		Sterne	Einzelp protonen in 100μ Schicht Gesamtintensität	Neutronen $0,3 < E < 2 \cdot 10^8 \text{ eV}$ H'''
m	g cm^{-2}	$\text{g}^{-1} \text{ sec}^{-1}$	$\text{cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$	$\text{cm}^{-2} \text{ sec}^{-2}$
16900	95	$8 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-2}$
7800	375	$9 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-3}$
3450	675	$7 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-4}$
250	1005	$7 \cdot 11 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$

*) Anmerkung bei der Korrektur: In der Zwischenzeit ist eine Arbeit von George und Jason [Proc. Phys. Soc. **62** 243 (1949)] erschienen, aus der wir folgende Häufigkeiten entnehmen:

675 g cm^{-2}	$2,5 \cdot 10^{-5}$ Sterne/g sec
1030 g cm^{-2}	$2,5 \cdot 10^{-6}$ Sterne/g sec

(Ilford C2-Platte)
Dabei sind nur Sterne mit mindestens 3 Teilchenspuren gezählt. Unter den letzteren nur diejenigen, die mindestens eine Teilchenspur mit mehr als 10 cm Luftäquivalent aufweisen. Die Berücksichtigung aller Sterne mit 3 und mehr Teilchenspuren führt auf die von uns angegebenen Werte. Powell, Lattes, Perkins geben nach Rossi¹⁵⁾ einen Wert von 10^{-5} Sternen/[g sec] für Meereshöhe an.

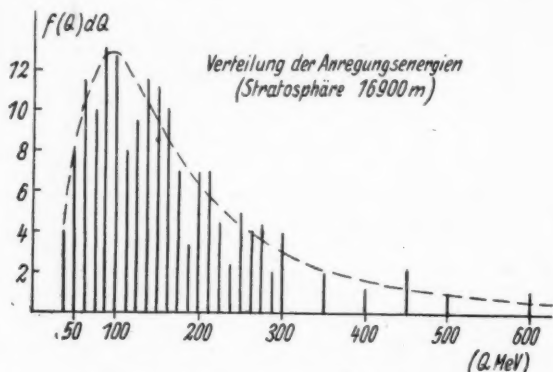
²⁰⁾ A. Widhalm, Z. Physik **115**, 481 (1940).

²¹⁾ R. T. Wilkins, H. J. St. Helens, Physic. Rev. **54**, 783 (1938); vgl. auch Shapiro, Rev. mod. Physics **13**, 58 (1941).

²²⁾ P. Cuer, J. Edmont, M. Morand, H. Moucharafyeh, C. R. Acad. Sci. Paris **226**, 1008 (1948).

2. Energieverhältnisse der Kernzertrümmerungen

Die Energietönung bei dem mit einem Stern verbundenen Zertrümmerungsprozeß erhalten wir auf folgende Weise: Wir bilden die Energiesumme der beobachteten (geladenen) Trümmerteilchen nach Ausweis ihrer photographischen Bahnspur. Dazu kommt ihre Bindungsenergie, die je Nukleon bei den schwereren Kernen mit $E_0 = 8$ MeV, bei den leichten Kernen C, O, N mit $E_0 = 6$ MeV berücksichtigt ist. Diese Bilanz enthält noch nicht die Neutralen, die keine Bahnspur erzeugen. Wir nehmen an, daß der gleiche Energiebetrag, der auf Protonen fällt, auch an Neutronen abgegeben wird; ferner sind Mesonen mit dem Energiebetrag ihrer Ruhemasse (μc^2) und ihrer kinetischen Energie zu berücksichtigen. Sterne

Abb 2. Verteilung der Anregungsenergie Q je Stern (Stratosphäre)

mit Mesonen gehören also zu den energiereicheren; sie sind relativ selten und machen in den tieferen Atmosphärenschichten weniger als 5% der Gesamt-Sternhäufigkeit aus (Sch I). Die so gebildete Energiesumme, als Anregungsenergie

$$Q = \sum (E_{\text{kin}} + E_0 + \mu c^2) \text{ bezeichnet,} \quad (2)$$

haben wir für Sterne in der Stratosphäre (95 g cm^{-2}) gebildet und in ihrer Häufigkeitsverteilung in Abb. 2 wiedergegeben.

Die jeweiligen Mittelwerte enthält Tabelle 2; desgleichen die mittlere Teilchenzahl je Stern ohne Berücksichtigung der (nicht registrierten) Neutronen für Sterne mit 3 und mehr Teilchenspuren.

Tabelle 2. Mittelwerte der Anregungsenergie und Teilchenzahl je Stern

Höhe g cm^{-2}	mittlere Anregungsenergie Q_m	mittlere Teilchenzahl N je Stern
Stratosphäre 95	195 MeV	5,3
Jungfraujoch 675	135	3,9
Stuttgart 1005	85	3,4

Die Angaben von Tabelle 2 beziehen sich vorwiegend auf Sterne in der Agfa-K-Platte. Wir wählten hierfür diese Registrierungen, da das Teilchenspektrum und die Häufigkeit der in der photographischen Emulsion erzeugten Sterne von deren Zusammensetzung abhängt. Die neuen sehr silberreichen Platten (Ilford-C2- und Kodak-NDT-Platten) enthalten je Gramm etwa $5,2 \cdot 10^{21}$ Ag,Br-Kerne und $7,4 \cdot 10^{21}$ C,N,O-Kerne; die K-Platte dagegen $3,3 \cdot 10^{21}$ Ag,Br-Kerne und $20 \cdot 10^{21}$ C,N,O-Kerne. Die letztere entspricht daher etwas besser der Zusammensetzung der Luft und den Verhältnissen in der freien Atmosphäre. In den an schweren Kernen reicheren Platten entstehen prozentual mehr teilchenreiche Sterne; die Sternhäufigkeit je [g sec] ist allerdings in beiden Emulsionen nur um etwa 20% verschieden, und zwar höher in der K-Platte. Diese Verhältnisse sind im Detail in (Sch I) diskutiert.

II. Berechnung der Sternhäufigkeit

Über die die Sterne auslösende Strahlung wissen wir, daß sie in den unteren Atmosphärenschichten im wesentlichen neutral ist²³⁾ 4). Dann kommen dafür in Frage:

1. Photonen, 2. Neutronen, 3. Neutrettos.

Wir besprechen die drei Möglichkeiten nacheinander auf Grund der in H IV dargestellten Analyse der kosmischen Strahlen. Intensitäten der verschiedenen Komponenten, Wirkungsquerschnitte und dergleichen sind dort sowohl in Hinblick auf die Voraussetzungen wie die Genauigkeit diskutiert.

1. Photonen

Die Photonenkomponente ist eingehenden Untersuchungen von Bagge²³⁾ zugrunde gelegt. Während es zunächst schien, daß die Sternhäufigkeit mit der Intensität der weichen Komponente in befriedigender Weise parallel lief, zeigen sich mit der Erweiterung des Erfahrungsmaterials doch Diskrepanzen. Sie bestehen vor allem darin, daß festgestellt wurde, daß Sterne zu selten zusammen mit Kaskaden auftreten²⁴⁾. Da Kaskaden für Photonen charakteristisch sind, muß man also Photonen als auslösende Strahlung für Sterne zumindest als wesentlich beteiligt ausschließen.

2. Neutronen und Protonen

Neutronen sind in der kosmischen Strahlung in großer Zahl vorhanden. Sie entstehen — abgesehen von den in primären α -Teilchen und schweren Kernen²⁵⁾ enthaltenen Neutronen — beispielsweise bei der Erzeugung positiver Mesonen durch die Primärprotonen durch Umladung derselben. Wir haben in H III²⁶⁾ aus dem Überschuß an positiven Mesonen geschlossen, daß im Mittel nach etwa 14 unelastischen Streuungen ein primäres Proton unter Erzeugung eines positiven Mesons in ein Neutron übergegangen ist. Protonen und Neutronen sind daher spätestens hinter $230\text{--}280 \text{ g cm}^{-2}$ Materie im Gleichgewicht und machen beide je 50% der gesamten primären Nukleonenkomponente aus. In größeren Höhen (Druck $\approx 100 \text{ g cm}^{-2}$) wird ein Maximum dieser Neutronen auftreten, das aber für unsere Überlegungen außer Betracht bleiben kann. Entsprechend

²³⁾ E. Bagge, Ann. Physik **33**, 359 u. 389 (1938); Fiat Rev. **13**, 34ff. (1948).

²⁴⁾ S. A. Korff, E. T. Clarke, Physic. Rev. **61**, 422 (1942).

²⁵⁾ Ph. Freier, E. J. Lofgren, E. P. Ney, F. Oppenheimer, Physic. Rev. **74**, 213 (1948); **75**, 991 (1949).

²⁶⁾ K. H. Höcker, Z. Physik **125**, 780 (1948), zitiert als H III.

unserem früheren Vorgehen^{26) 27)} unterscheiden wir zunächst zwei Neutronengruppen: die eine mit $E > 3 \cdot 10^9$ eV (H'') und die andere mit $E < 3 \cdot 10^9$ eV (H'''). Beide kommen für die Sternerzeugung in Frage. Zu diesen beiden aus der primären Komponente durch Energieverluste und Umladungen hervorgehenden Gruppen kommt vielleicht eine dritte hinzu: Neutronen, die bei der Kernverdampfung entstehen und eine zur Sternerzeugung ausreichende Energie erhalten. Obgleich diese Neutronen von den energieärmeren der zweiten Gruppe nicht immer sauber zu trennen sein werden, wollen wir sie der Bedeutung wegen, die ihnen bei der Diskussion um die Sternauslösung gelegentlich beigemessen wird, getrennt besprechen.

Die Unterteilung in die ersten beiden Gruppen hat im wesentlichen formale Gründe: Geladene Teilchen mit einer Energie $< 3 \cdot 10^9$ eV können in unseren Breiten nicht direkt aus dem Weltenraum auf die Erde kommen. Sie entstehen also durch Bremsung der energiereichen. Ihre Quellen sind über die ganze Atmosphäre verteilt und proportional zu $H''(x)$, während die Komponente H'' selbst ihre Quelle nur bei $x = 0$ hat. Es erschien uns nützlich, die Trennung auch für die von beiden Gruppen erzeugten Sterne aufrecht zu erhalten.

Der Wirkungsquerschnitt (σ) für die unelastische Streuung der Neutronen beider Gruppen wird energieunabhängig angenommen. Das ist bei extrem relativistischen Geschwindigkeiten gut begründet, da er im wesentlichen durch die elementare Länge l_0 bestimmt sein dürfte. Bei niedrigeren Energien ($E \lesssim 10^9$ eV) dagegen ist diese Argumentation nicht mehr zutreffend. Immerhin muß der unelastische Streuquerschnitt auch in diesem Bereich von derselben Größenordnung bleiben. Er kann nicht wesentlich größer (max. Faktor 2) angenommen werden, da er dann den geometrischen Kernquerschnitt übertrifft. Er darf auch nicht wesentlich kleiner sein, da dann Nukleonen mit Energien von $\sim 10^9$ eV die Atmosphäre mit relativ geringem Energieverlust durchsetzen würden und in merklicher Intensität am Erdboden gefunden werden müßten. Dies ist nicht der Fall, also muß der unelastische Streuquerschnitt relativ groß sein. Wir nehmen mangels genauerer Kenntnis den für höchste Energien geltenden Wert $\sigma = 8 \cdot 10^{-28}$ cm² pro Nukleon an.

Die den Nukleonen bei unelastischer Streuung entzogene Energie findet sich wieder a) in Kernzertrümmerungen (Sternen) und b) in den neuentstehenden Sekundärteilchen (Mesonen usw.). Bei Nukleonen mit relativistischen Geschwindigkeiten ist die Produktion von einem bis zu vielen Sekundären pro Streuakt das Entscheidende. Die Zertrümmerung des streuenden Kerns ist — energetisch betrachtet — von untergeordneter Bedeutung.

Bei langsameren Nukleonen dagegen tritt eine Erzeugung von Sekundärteilchen in diesem Ausmaß nicht mehr auf (vgl. die Diskussion des Breiteneffektes in H I und die formale Behandlung dieser Frage in H IV): Es wird nur noch sehr selten ein Sekundärteilchen neu erzeugt. Bei einer Energie von $2 \cdot 10^9$ eV liegt der Wirkungsquerschnitt für Mesonenerzeugung um 10^{-27} cm². Trotzdem weisen Neutronen des Energieintervalls unterhalb $2-3 \cdot 10^9$ eV eine große Absorption auf, wie ihre geringe Intensität auf Meereshöhe beweist. Den Neutronen ist also auf dem Weg durch die Atmosphäre weitere Energie, über die zur gelegentlichen Erzeugung eines Neutrettos oder Mesons benötigte Energie hinaus, entzogen worden. Diese Energie ist in den Kernzertrümmerungen wiederzufinden. Unsere energetische Betrachtung scheint uns ein Beweis dafür zu sein, daß Neutronen dieser Energie

²⁷⁾ K. H. Höcker, Z. Physik **124**, 361 u. 392 (1947), zitiert als H I und H II.

Sterne erzeugen müssen. Denn es ist nicht einzusehen, wie diese Teilchen ihre Energie verlieren sollten, wenn nicht durch Kernprozesse. Zwei Extrapolationen dieses Ergebnisses sind naheliegend: 1. Neutronen aller Energien, sobald diese nur groß genug ist ($E > 10^7$ eV), lösen Sterne aus. Unterhalb dieser Energie bleibt es bei Kernanregungen. 2. für Protonen gilt dasselbe wie für Neutronen, da die

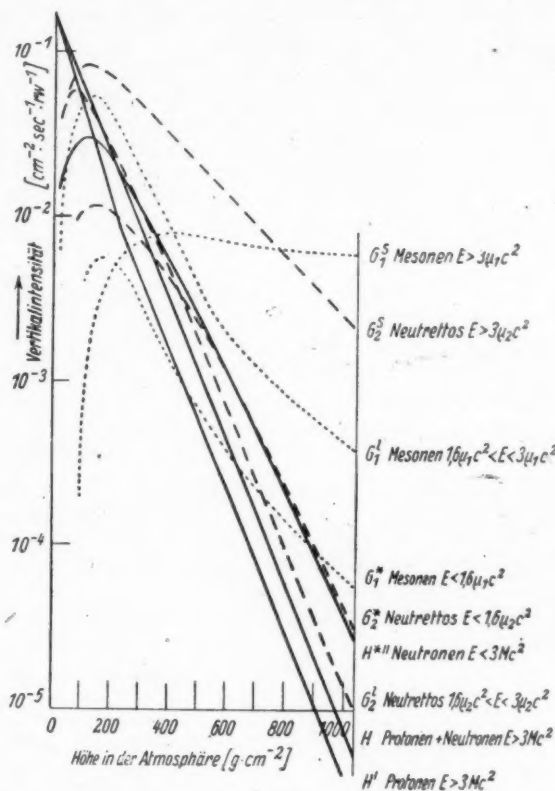


Abb. 3. Vertikalintensitäten der Komponenten der Ultrastrahlung

beiden Teilchen in Hinblick auf die Kernkräfte identisch sind, wobei bei den energiereicheren Protonen die Energieverluste durch Ionisation wirksam werden.

Berechnen wir jetzt die zu erwartenden Intensitäten! Wir legen der Rechnung eine Komponenteneinteilung zugrunde, die der eine von uns (H IV) durchgeführt hat und die in Abb. 3 nochmals wiedergegeben sei.

Die Kurven stellen die Vertikalintensitäten I_v je $\text{cm}^2 \text{ sec}$ und Raumwinkel dar. Für die Berechnung der Sternauslösung brauchen wir aber die Intensitäten in Funktion des Zenitwinkels ϑ bzw. die über einen Halbraum integrierte Gesamt-

intensität. Für die ionisierende Strahlung ist diese Abhängigkeit, abgesehen von großen Höhen, gut wiedergegeben durch $\cos^2 \vartheta \cdot I_v$. Für unsere Rechnung gilt aber diese Beziehung sicher nicht. Denn maßgebend für das \cos^2 -Gesetz ist der sehr flache Abfall der energiereichen Mesonen in mäßigen Höhen. Die die Sterne auslösende Strahlung fällt dagegen viel steiler ab. Daher trägt die schräg einfallende Strahlung sehr viel weniger bei. Wir können dies leicht berechnen, da wir über eine analytische Darstellung der Komponentenintensitäten in Funktion der durchsetzten Materiemenge verfügen. Es ist

$$I(x, \vartheta) = I_v(x/\cos \vartheta)$$

die unter dem Winkel ϑ gegen die Vertikale durch die Fläche 1 senkrecht zur Strahlrichtung in der Sekunde eintreffende Strahlung. Davon geht der Bruchteil $\cos \vartheta$ durch eine horizontal gestellte Fläche gleicher Größe und löst in homogener Materieschicht der Dicke D Sterne aus mit der Wahrscheinlichkeit $\cos \vartheta \cdot D/\cos \vartheta \cdot N' \cdot \sigma_K$ (N' = Zahl der Kerne im cm^2 , und σ_K Wirkungsquerschnitt pro Kern). Die gesamte Sternintensität erhalten wir durch Integration über die obere Halbkugel, also

$$Z'(x) = \int_{\vartheta=0}^{2\pi} \int_{\vartheta=0}^{\pi/2} I_v\left(\frac{x}{\cos \vartheta}\right) \cdot \cos \vartheta \frac{D}{\cos \vartheta} N' \cdot \sigma_K \sin \vartheta d\vartheta d\varphi \frac{\text{Sterne}}{D \text{ cm}^2 \text{ sec}}.$$

Im folgenden wollen wir die Sternintensitäten beziehen auf ein g Materie. Dazu ersetzen wir zweckmäßig N' = Zahl der Kerne pro cm^2 durch N = Zahl der Kerne pro Gramm. Dann wird

$$Z(x) = 2\pi \cdot N \cdot \sigma_K \int_0^{\pi/2} I_v\left(\frac{x}{\cos \vartheta}\right) \sin \vartheta d\vartheta \frac{\text{Sterne}}{g \text{ Materie sec}}. \quad (3)$$

Den Wirkungsquerschnitt σ_K pro Kern beziehen wir auf den Wirkungsquerschnitt pro Nukleon (σ) durch die Umrechnung $\sigma_K = A^{1/2} \cdot \sigma$. Das $A^{1/2}$ -Gesetz ist empirisch begründbar. Es folgt z. B. mit guter Näherung aus dem Vergleich der Absorption der sternaussendenden Strahlung in Luft und in Blei (vgl. Sch I sowie George und Jason, Fußnote S. 341).

Für die aus Kernen verschiedenen Atomgewichts A bestehende photographische Schicht ergibt sich dann

$$Z(x) = 2\pi \cdot \sum N_A \cdot \sigma \cdot A^{1/2} \cdot \int_0^{\pi/2} I_v\left(\frac{x}{\cos \vartheta}\right) \sin \vartheta d\vartheta \frac{\text{Sterne}}{g \text{ Emulsion sec}}, \quad (4)$$

wenn N_A die Zahl der Kerne vom Atomgewicht A im Gramm Emulsion bedeutet oder

$$Z(x) = 2\pi \cdot \bar{N} \cdot \sigma \cdot \int_0^{\pi/2} I_v\left(\frac{x}{\cos \vartheta}\right) \sin \vartheta d\vartheta \frac{\text{Sterne}}{g \text{ sec}} \quad (5)$$

wobei $\bar{N} = \sum N_A \cdot A^{1/2}$ die „effektive“ Nukleonenzahl je Gramm dargestellt, die z. B.

$$= 1,7 \cdot 10^{23} \text{ für die K-Platte}]$$

$$= 1,5 \cdot 10^{23} \text{ für die Ilford-C2-Platte ist.}$$

Für Neutronen ist nun:

$$I_v(x) = H''(E, x) = \frac{1}{2} H_0 E^{-\gamma} e^{-ax} \text{ für } E > 3 \text{ Mc}^2$$

$$\text{bzw. } I_v(x) = H^{+''}(E, x) = \frac{1}{2} H_0 E^{-\gamma} ax e^{-ax} \text{ für } E < 3 \text{ Mc}^2.$$

Für die Auswertung von (5) sind also die Integrale

$$\int_0^{\pi/2} (e^a x)^{\frac{-1}{\cos \vartheta}} \sin \vartheta d\vartheta = a x \int_{a x}^{\infty} e^{-z} \frac{dz}{z^2} = a x Ei(-a x) + e^{-a x}$$

und
$$\int_0^{\pi/2} \frac{a x}{\cos \vartheta} \cdot (e^a x)^{\frac{-1}{\cos \vartheta}} \sin \vartheta d\vartheta = a x \int_{a x}^{\infty} e^{-z} \frac{dz}{z} = a x [-Ei(-a x)]$$

wesentlich²⁵⁾. Also wird die Sternhäufigkeit je g und sec, bedingt durch Neutronen mit $E > 3 \text{ Mc}^2$:

$$Z'_1(x) = 2\pi \cdot \bar{N} \cdot \sigma \cdot H''(E, x) \{1 + a x \cdot Ei(-a x) \cdot e^{+a x}\} \quad (6)$$

und die Sternhäufigkeit, bedingt durch Neutronen mit $E < 3 \text{ Mc}^2$

$$Z''_1(x) = 2\pi \cdot \bar{N} \cdot \sigma \cdot H^{+''}(E, x) \{-Ei(-a x) \cdot e^{a x}\}. \quad (7)$$

Für die Höhen, in denen unsere Meßwerte liegen, sind die zu erwartenden Sternhäufigkeiten ausgerechnet und in Tabelle 3 eingetragen. Die errechneten Intensitäten entsprechen nur einem Bruchteil der beobachteten.

Wir fragen daher, wie zuverlässig die errechneten Zahlen sind, insbesondere wie die obere Grenze der nach (6) und (7) errechneten Sternhäufigkeiten bei unseren bisherigen Kenntnissen sein mag. Zweifellos ist der Wirkungsquerschnitt σ bzw. das Produkt $\bar{N} \cdot \sigma$ nur bis auf einen Faktor der Größenordnung 2 festgelegt. Wir möchten aber glauben, daß nicht mehr als ein Faktor 2 für die Vergrößerung von σ diskutabel ist; wir würden sonst für σ_K über den geometrischen Kernquerschnitt hinaus kommen. — Um diesen Faktor 2 könnte also die Sternhäufigkeit maximal größer angenommen werden. Das reicht aber noch nicht aus, um die beobachteten Intensitäten zu erklären. Da die Annahme eines flacheren Abfalls der Primärstrahlung auf Kosten der Erzeugung von Sekundärteilchen, der die Sternhäufigkeit richtiger ergäbe, auf Grund der T i n l o t s c h e n Messungen¹⁹⁾ und unserer Überlegungen über das Spektrum auf Meereshöhe²⁶⁾ nicht tragbar erscheint, wird man also zunächst nach weiteren Komponenten suchen, die für die Sternauslösung in Frage kommen können.

Aber noch aus einem anderen Grund ist die Deutung der Sternintensität als ausschließlich durch die bisher erwähnten Komponenten ausgelöst unzureichend. Nach der Erfahrung, die sich allerdings auf mäßige Höhen beschränkt, sollten Sterne überwiegend durch neutrale Strahlung ausgelöst werden. Unsere bisherigen Ansätze ergeben aber nur ein Verhältnis 1:1. Wir müssen also nach weiteren neutralen Komponenten suchen. Eine solche Komponente könnte, soweit sie nuklearer Natur sein soll, von Neutronen sehr geringer Energie, etwa unter $\frac{1}{2} \cdot 10^9 \text{ eV}$ gebildet sein. Protonen entsprechender Energie sind infolge ihrer Energieverluste durch Ionisation, die in diesem Energiebereich mit der in Kernprozessen umgesetzten Energie vergleichbar wird, sehr viel seltener. Neutronen dieser Energie sind in der Komponente $H^{+''}$, also als Enden von Primärteilchen, nur in sehr geringer Zahl vorhanden. Denn ihre Absorption erfolgt unter den zugrunde liegenden Annahmen sehr schnell. Es müßten also ursprünglich ruhende Nukleonen in sehr großer Zahl so beschleunigt werden, daß sie einen Einfluß auf die Sternbildung haben können. Die Möglichkeit der Entstehung energiereicher Anstoß-Nukleonen

²⁵⁾ Über die Definition und Tabulierung der Funktion $-Ei(-a x)$ vergleiche man Jahnke-Emde, Funktionentafeln, Berlin 1938.

mit Energien bis zu der des Primärteilchens haben wir früher (H I) diskutiert, indem wir die Mesonenerzeugung mit einer beträchtlichen Energieübertragung auf das angestoßene Nukleon koppelten. Doch ist dieser Mechanismus mit dem Abfall der Primären und dem gemessenen Wirkungsquerschnitt für die Mesonenerzeugung nicht vereinbar (H II, S. 396).

Dagegen sind noch die Emissionsprodukte der Sterne — Protonen und besonders Neutronen — bezüglich ihrer Häufigkeit und der Möglichkeit weiterer Sternauslösung zu diskutieren. Wir greifen hierbei auf die Messungen mit der photographischen Platte von Widhalm²⁰⁾, Schopper²¹⁾ u. a. ¹⁸⁾ ²¹⁾ ²²⁾ zurück.

Die photographisch registrierten Einzelspuren von Protonen besitzen ein Energiespektrum, das hinter einem Maximum bei ~ 15 MeV nach höheren Energiewerten exponentiell abfällt. Wie Bagge²³⁾ gezeigt hat, lassen sich diese Einzelspuren verstehen als die aus der Umgebung der Photoplatte stammenden Trümmerteilchen von Sternen; dasselbe gilt für Neutronen, deren Intensität infolge ihrer größeren Reichweite etwa das 40fache der Protonenintensität entsprechender Energie beträgt (vgl. Sch I und ²³⁾). Die allseitigen Intensitäten der Einzelprotonen im Energiebereich von einigen MeV bis etwa 50 MeV (Nachweisgrenze der photographischen Platten) sind nach unseren Messungen (Sch I) in Tabelle I (Spalte 3) angegeben.

Aus Wilsonkammeraufnahmen folgert Powell¹⁴⁾ eine obere Energiegrenze dieser Nukleonen bei 200 MeV. Mit Rücksicht auf den zur Sternauslösung benötigten Energiebedarf (vgl. Abb. 2 und Tabelle 2) lassen wir von diesen Nukleonen solche mit Energien < 30 MeV außer Betracht; wir errechnen die (allseitige) Intensität der Protonen im Energiebereich $30 < E < 200$ MeV mit Hilfe ihres Energiespektrums (Bagge²³⁾, Sch I):

$$\Phi(E) dE = \Phi_0 \cdot e^{-E/\eta} dE. \quad (8)$$

Mit $\eta = 15$ MeV (Sch I) ergibt sich der in den obigen Energiebereich fallende Intensitätsanteil $H''(x)$ der Protonen zu 15% ihrer Gesamtintensität. Die Intensität der entsprechenden Neutronen, die also für Sternauslösung in Frage kommen, ist dann roh

$$H^{o''}(x) = 40 H''(x) \text{ cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}. \quad (9)$$

Dies ist bereits die allseitige Intensität der Neutronen. Die Beziehung (9) gilt angenähert für alle Höhen, da sich das Energiespektrum der Protonen nicht wesentlich mit der Höhe ändert. Die Zahlenwerte der Neutronenintensität sind in Tabelle I (Spalte 3) enthalten. Die entsprechenden Protonen (H''), die infolge ihres zusätzlichen Energieverlustes durch Ionisation viel geringere Intensität haben, können wir bei der Diskussion der Sternerzeugung außer Betracht lassen. Zum Vergleich mit unseren Werten führen wir einige Angaben anderer Autoren an: In Meereshöhe gibt Powell¹⁵⁾ die ebenfalls in der photographischen Platte gemessene Protonen-Intensität $= 3,5 \cdot 10^{-6} \text{ (cm}^{-2} \text{ sec}^{-1})$ an, während die Neutronenintensität nach Ladenburg und Yuan¹⁶⁾ aus direkten Messungen zu $2 \cdot 10^{-5} \text{ (cm}^{-2} \text{ sec}^{-1})$ bestimmt wurde. In Anbetracht der verschiedenen Art der Ermittlung ist die Übereinstimmung gut. Unsere Werte sind im Vergleich zu diesen Autoren eher etwas zu hoch als zu niedrig. — Die Intensität dieser aus Kernverdampfungen herrührenden Neutronen ist von der gleichen Größenordnung wie die Komponente $H^{+''}$. Die energetische Verteilung ist aber ganz anders. Die Neutronen $H^{+''}$ sind im Mittel um eine Größenordnung energiereicher. Zu einer Abschätzung der durch die Neutronen-Komponente $H^{o''}$ erzeugten Sterne kommen wir unab-

hängig von den früheren rechnerischen Ansätzen folgendermaßen: Aus der mittleren freien Weglänge von ~ 360 m Luft unter Normalbedingungen errechnen wir einen Stoßquerschnitt je Luftkern $\sigma_{\text{Luft}} = 5 \cdot 10^{-25}$ cm², also für die photographische Platte σ^+ (je Nucleon) $= 8 \cdot 10^{-26}$ cm². Es wird somit zufällig $\sigma^+ = \sigma$. Wenn wir einmal annehmen, daß jeder Stoß auch zur Bildung eines Sternes führt, erhalten wir eine obere Grenze für die so erzeugte sekundliche Sternhäufigkeit im Gramm photographischer Schicht

$$Z_1^{o''} \leq \bar{N} \cdot \sigma^+ \cdot H^{o''}, \quad (10)$$

die in Tabelle 3 angeführt ist. Die entstehenden Sterne sind energiearm; auch ihre Intensität reicht nicht aus, um die experimentell beobachtete Häufigkeit zu erklären.

3. Neutrettos

Wenn man die Sterne auffaßt als Folge einer Wechselwirkung von energiereichen Teilchen auf Grund der Kernkräfte, so darf man die sternauslösenden Teilchen nicht nur in Nukleonen, sondern muß sie auch in Schweren Mesonen und Neutrettos, den Quanten des Kernfeldes, sehen. Bei den Schweren Mesonen ist die Richtigkeit dieses Sachverhaltes durch direkte Beobachtungen bestätigt²⁹⁾ ³⁰⁾. Bei den Neutrettos folgt sie daraus, daß diese mehr noch als die geladenen Schweren Mesonen bei der Wechselwirkung der Nukleonen entstehen (H II, H IV). Daraus folgt, daß sie auch stärker als geladene Mesonen mit Nukleonen reagieren, d. h. Sterne auslösen sollten.

Wechselwirkungen der Neutrettos mit Nukleonen sind also zum mindesten mit derselben Wahrscheinlichkeit anzusetzen, mit der Umladungen von Neutrettos vorkommen. Bezeichnen wir den Wirkungsquerschnitt für die allgemeine Wechselwirkung mit ω , den für Umladung mit Ω , so ist also $\omega \geq \Omega$. (Unter Neutrettos verstehen wir hier eine oder zwei Arten von neutralen Mesonen, deren Eigenschaften wir in H IV ausführlich diskutiert haben. Insbesondere muß eine von diesen beiden Sorten eine Lebensdauer von der Größe 10^{-6} sec haben. Da, wenn es zwei Arten gibt, beide mit den Kernkräften verbunden sind, sollten auch beide Sterne auslösen. Allerdings könnten sie das mit sehr verschiedenen Wirkungsquerschnitten tun. Solange wir keinen weiteren Anhalt haben, rechnen wir mit einer Sorte.)

Wie die Nukleonenkomponente unterteilen wir auch die Neutrettos in einen energiereichen und einen energiearmen Zweig. Hier liegt im Gegensatz zu dort ein physikalisch verschiedenes Verhalten vor. Es wird folgendermaßen beschrieben (H IV):

$$\text{Für } E > 3 \mu c^2 \text{ ist } \Omega = 4 \cdot 10^{-27} \text{ cm}^2 \\ (\text{energiereicher Zweig } G_2^+(E, x)),$$

während für

$$E < 3 \mu c^2 \quad \Omega^+ = 8 \cdot 10^{-26} \text{ cm}^2 (= \sigma) \text{ angesetzt ist;} \\ (\text{energiearmer Zweig } G_2^+(x) \text{ für } 3 > E > 1,6 \mu c^2 \\ G_2^+(x) \text{ für } E < 1,6 \mu c^2).$$

Die Wirkungsquerschnitte sind auf einen Faktor ~ 2 , vor allem in Richtung auf größere Werte hin, unsicher.

Der Ansatz $\omega = \Omega$, $\omega^+ = \Omega^+$ ergibt zu geringe Sternintensitäten. Da es weitere Stern-auslösende Komponenten nennenswerter Intensität nicht geben dürfte —

²⁹⁾ L. Leprince-Ringuet, Hoan Tchong Fong, L. Jauneau, D. Morellet, C. R. Acad. Sci. Paris **226**, 122 (1948).

³⁰⁾ P. Freier, E. P. Ney, F. Oppenheimer, Physic. Rev. **75**, 1452 (1949).

Tabelle 3. Die durch verschiedene Komponenten

Spalte Nr.	2	3	4	5	6	7
<div style="display: inline-block; transform: rotate(-45deg);"> Auslösen- de Strah- lung Höhe g/cm² </div>	Neutronen			Neutrettos		
	$E > 3 Mc^2$	$E < 3 Mc^2$	aus Sternen	$E > 3 \mu c^2$	$1,6 < E < 3 \mu c^2$	$E < 1,6 \mu c^2$
	H''	$H^{+''}$	$H^{o''}$	G_2^1	G_2^1	G_2^1
	Z_1''	$Z_1^{+''}$	$Z_1^{o''}$	Z_2^1	Z_2^1	Z_2^1
95	0,6	1,9	0,6	2,2	2,2	0,6
375	0,4	1,5	0,65	4,1	1,1	1,3
680	0,1	0,8	0,65	5,5	0,4	0,8
1005	0,0	0,3	0,6	10,8	0,1	0,3

Neutrinos kommen dafür kaum in Frage — müssen die Wirkungsquerschnitte ω , ω^+ größer sein. Eine wesentliche Vergrößerung von ω^+ würde über den geometrischen Kernquerschnitt hinausführen; daher kann nur ω nenenswert größer angenommen werden. Wir setzen $\omega = 7\Omega = 2,8 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^2$. Dann entspricht das Verhältnis der Umladungen zu den unelastischen Streuungen dem Prozentsatz, mit dem energiereiche Nukleonen im Mittel geladene Mesonen erzeugen. Dieser Prozentsatz ist allerdings nur sehr ungenau bekannt. Unser Hinweis hierauf soll nicht mehr als einen möglichen Zusammenhang andeuten. (Er würde, wenn er besteht, wegen $\Omega^+ \sim \omega^+$, bedeuten, daß Nukleonen geringer Energie, die nur ein Sekundärteilchen je Streuakt erzeugen, mit ungefähr gleicher Wahrscheinlichkeit geladene und neutrale Mesonen erzeugen, die sich bei einem Streuakt ihrerseits mit gleicher Wahrscheinlichkeit umladen oder nicht umladen.)

Die langsamen Neutrettos weisen ungefähr den gleichen Abfall in der Atmosphäre auf wie die sie erzeugenden Nukleonen. Daher gilt auch dieselbe Umrechnung von der Vertikalintensität auf allseitigen Einfall wie bei den entsprechenden Nukleonen. Wir erhalten also für die Sternhäufigkeit

$$Z_2^1 = 2\pi \cdot \bar{N} \cdot \omega^+ \cdot G_2^1(x) \{1 + a x \cdot Ei(-ax) \cdot e^{+ax}\} \quad (11)$$

$$Z_2^+ = 2\pi \cdot \bar{N} \cdot \omega^+ \cdot G_2^+(x) \{-Ei(-ax) \cdot e^{+ax}\}. \quad (12)$$

Die Intensität der schnellen Neutrettos nimmt in der Atmosphäre sehr viel langsamer ab als die oben erwähnten Komponenten. Das ist durch den geringen Umladungsquerschnitt bedingt. Dieser geringe Wirkungsquerschnitt bewirkt aber auch eine geringe Sternproduktion pro Einzelteilchen. Für die Umrechnung auf allseitigen Einfall approximieren wir $G_2^1(x)$ durch $G_0 \cdot mx \cdot e^{-mx}$ mit $1/m = 166 \text{ g/cm}^2$. Dann können wir (12) anwenden und erhalten:

$$Z_2^1 = 2\pi \cdot \bar{N} \cdot \omega \cdot G_2^1(x) \{-Ei(-mx) \cdot e^{+mx}\} \quad (13)$$

Die nach (6) bis (13) berechneten Sternhäufigkeiten Z in verschiedenen Höhen sind in der obenstehenden Tabelle 3 zusammengestellt. Die Intensitäten der auslösenden Komponenten sind der Abb. 3 entnommen.

III. Vergleich mit der Erfahrung und Diskussion

Wenn wir die errechnete Sternerzeugung durch die verschiedenen Komponenten mit den beobachteten Werten vergleichen, müssen wir beachten, daß die letzteren

erzeugte Sternhäufigkeit Z in verschiedenen Höhen

8	9	10	11	12	13	
Σ Neutrale		Protonen		Gesamt-Häufigkeit		
Neutronen Spalte 2 + 3	Neutrettos Spalte 5 + 6	$E > 3Mc^2$ H'	$E < 3Mc^2$ H^{+}			
Z''	Z_2	Z'_1	Z_1'	ge- rechnet	beob- achtet	Dimension
2,5	4,4	1,8	1,9	10,6	8	$\cdot 10^{-3}$ $\frac{\text{Sterne}}{\text{g sec}}$
1,9	5,2	0,4	1,5	9,0	9	$\cdot 10^{-4}$
0,9	5,9	0,1	0,8	7,7	7	$\cdot 10^{-5}$
0,3	10,9	0,0	0,3	11,5	7—11	$\cdot 10^{-6}$

nur Kernzertrümmerungen mit mehr als 2 ionisierenden Bruchstücken erfassen, während die berechneten Intensitäten für praktisch alle Sterne, auch die energieärmsten, angegeben sind. Es entspricht etwa dem aus den Aufnahmen in der photographischen Platte abzuschätzenden Anteil dieser kleinen Sterne an der Gesamtheit, wenn wir für sie die Komponenten $H^{o''}$ und G_2^+ ansetzen. Mit den als beobachtet angegebenen Zahlen wird daher nur die Summe aus den Spalten 2, 3, 5, 6, 10 und 11 verglichen. Die errechnete Gesamtintensität stimmt mit den beobachteten Werten überein, mit einer Zuverlässigkeit von der Größenordnung der Ungenauigkeit, mit der die Wirkungsquerschnitte und der aus der Häufigkeit der harten Schauer abgeleitete Abfall der Nukleonkomponente H^+ behaftet sind. Damit erscheint unsere Vorstellung nicht nur qualitativ plausibel, sondern ist quantitativ mit der Erfahrung im Einklang. Bis auf den allerdings maßgeblichen Wirkungsquerschnitt ω der Neutrettos, dessen Verhalten nur plausibel gemacht werden konnte, sind alle benutzten Daten durch Experimente der verschiedensten Art mehrfach gesichert. Wir sind zur Zeit bemüht, zur Sicherung von ω Versuche anzustellen.

Auf Meereshöhe beträgt der Anteil der Protonen an der Sternauslösung nach unserer Analyse $\sim 3\%$. Bis zu einer Höhe von 4 km bleibt er unter 10%, darüber nimmt er dann schneller zu und erreicht 35% in 17 km Höhe; von 20 km an aufwärts überwiegen die Protonen. Dieses Ergebnis entspricht unseren bisherigen Erfahrungen: Starkes Überwiegen der sternauslösenden neutralen Strahlung auf dem Erdboden und in mäßigen Höhen. Aus der Stratosphäre liegen bislang keine diesbezüglichen Angaben vor. Sie sind mit den neuen elektronenempfindlichen Photoplatten zu erhalten.

Neben Protonen gibt es offensichtlich keine weitere ionisierende Komponente, die einen wesentlichen Beitrag zur Sternauslösung liefert. Die gewöhnlichen Mesonen erzeugen bekanntlich keine Sterne und die Schweren Mesonen zerfallen zu rasch, um in Luft einen nennenswerten Beitrag³⁰⁾ liefern zu können.

Unsere Ansätze geben auch die Höhenabhängigkeit der mittleren Sternanregungsenergie (vgl. Tabelle 2) qualitativ richtig wieder: Das Strahlungsgemisch, das auf Meereshöhe Sterne auslöst, hat nur knapp ein Drittel der kinetischen Energie von dem auslösenden Strahlungsgemisch in der Stratosphäre. Die mittlere Anregungsenergie beträgt 85 MeV auf Meereshöhe und 195 MeV in der Stratosphäre. Der Unterschied ist also nicht ganz so groß, wie er nach dieser Abschätzung sein könnte. Trotzdem ist das rechnerische Ergebnis in Anbetracht der notwendigerweise sehr

schematischen Ansätze (gleiche Energieübertragung der verschiedenen Komponenten) durchaus befriedigend.

Der prozentuale Anteil der einzelnen Komponenten an der Sternauslösung ist sehr verschieden, wenn man verschiedene Höhen betrachtet. Insbesondere ist der nach unseren Überlegungen anzunehmende hohe Anteil der Neutrettos mit $E > 1,6 \mu c^2$ auf Meereshöhe sehr auffallend. Wenn es möglich wäre, die Sternhäufigkeit in einigen Metern Tiefe im Erdboden zu messen, so sollte man dort einen merklich flacheren Abfall finden entsprechend dem Verlauf der Intensität der hier entscheidenden energiereichen Neutrettos. Leider sind die Messungen schon auf Meereshöhe infolge der geringen Intensität sehr ungenau. Es ist daher zunächst kaum zu erwarten, daß es gelingt, in diesem Bereich den Intensitätsverlauf mit ausreichender Sicherheit nachzuprüfen. Anzeichen für einen mit wachsender Tiefe einsetzenden flacheren Verlauf sind bereits in der unteren Atmosphäre vorhanden. Wir haben sie oben besprochen.

Jedoch sollte sich auf eine andere Weise die Beteiligung der Neutrettos an der Sternauslösung zeigen lassen: Wenn man nämlich die Sternhäufigkeit hinter Bleiabsorbern untersucht, so hat man im Gegensatz zu Luft einen höheren Prozentsatz an Sekundärteilchen in der auftretenden Strahlung, da diese in der dichten Materie noch nicht zerfallen. Diese Sekundärteilchen sind an der Sternerzeugung wesentlich beteiligt; demnach sollte man hinter Bleiabsorbern eine deutlich höhere Sternintensität finden, als hinter entsprechend dicken Luftschichten. Diese Erwartung ist durch die Experimente von Bernardini u. a.¹⁷⁾ bestätigt, die in 3500 m Höhe ausgeführt wurden. Die Autoren finden hinter 2 cm Pb einen Zuwachs an Sternen von 20%. Es zeigt sich bei diesem Versuch ein typischer Übergangseffekt. Die Höhe und Lage des Maximums ist bedingt durch die Zahl und die Absorption der in Blei entstehenden und im Gegensatz zu dünner Absorbermaterie (Luft) nicht zerfallenden Neutrettos und Mesonen. Da die für Sternerzeugung ausschlaggebenden Teilchen in die energiearme Gruppe G^1 gehören (vgl. H IV), erfolgt ihre Absorption nach kurzer Laufstrecke in einigen cm Pb infolge der Energieverluste, die die Mesonen durch Ionisierung erleiden. Und damit geht gleichzeitig die Intensität der Neutrettos zurück, da sie sich mit großem Wirkungsquerschnitt in Mesonen umladen. Die mittlere Energie der Mesonen ist $2,2 \mu c^2$. Ihre Reichweite beträgt daher im Mittel 5 cm Blei. Die energieärmsten Teilchen laufen sogar nur eine Strecke von 1,4 cm. Hinter so geringen Dicken setzt also bereits die Absorption ein. Dieser Verhalt paßt gut zu den von Bernardini und Mitarbeitern beobachteten Intensitäten hinter 2, 9 und 13 cm Blei, nach denen das Maximum bei ungefähr 3 cm Pb zu liegen scheint. Genauere experimentelle und rechnerische Untersuchungen dieses Effektes sind unsererseits zur Zeit im Gange.

Die Frage nach der auslösenden Strahlung für die Zertrümmerungs-Sterne erscheint beantwortbar: die in der angelsächsischen Literatur als N -Komponente bezeichnete Strahlung, deren Identifizierung bisher ausstand, wird als aus Primärprotonen, Neutronen und Neutrettos bestehend wahrscheinlich gemacht.

Stuttgart, Physikalisches Institut und Institut für Theoretische und Angewandte Physik der Technischen Hochschule,

Weissenau, Forschungsstelle für Physik der Stratosphäre.

(Bei der Redaktion eingegangen am 20. Juli 1949.)

Die Komponenten der kosmischen Strahlung und ihre Intensitäten in der Atmosphäre

Von K.-H. Höcker

(Mit 1 Abbildung)

Max v. Laue zum 70. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht

Die Komponenten der kosmischen Strahlung werden gebildet von Protonen und Neutronen, neutralen und geladenen Mesonen, sowie Elektronen und Photonen. Zunächst wird die Frage des Energiespektrums der Primären (Protonen) diskutiert. Die beobachtete große Zahl von langsamen Mesonen erzwingt den Schluß auf eine explosionsartige Erzeugung neutraler Teilchen, deren Zahl pro Wechselwirkung anscheinend proportional zur Wurzel aus der Protonenenergie ist. Die neutralen Mesonen gehen in geladene Mesonen über. Sie haben im übrigen die Eigenschaften, die von der Mesonentheorie der Kernkräfte postuliert werden. Elektronen und Photonen entstehen durch Zerfall von Mesonen, Anstoßprozesse und Bremsstrahlung von Mesonen und Protonen. Am Schluß der Arbeit werden die Intensitäten der Komponenten in Funktion der Höhe in der Atmosphäre wiedergegeben.

1. Einführung

Seit langem unterscheidet man in der kosmischen Strahlung zwei Komponenten: die harte und die weiche, was durch den auffallenden Unterschied in der Durchdringungsfähigkeit der beobachteten Teilchen nahegelegt ist. Die Ursache dafür liegt bekanntlich in der Massenabhängigkeit des Wirkungsquerschnittes für Bremsstrahlung. Die harte Komponente ist identisch mit geladenen Mesonen mit einer Masse von 202 Elektronenmassen, die weiche mit Elektronen und Photonen. Bei der Analyse der kosmischen Strahlung in großen Höhen sind weitere Komponenten hinzugekommen. Da ist vor allem die Protonen-Neutronen-Komponente, die, soweit sie Energien oberhalb etwa 10^8 eV aufweist, den Abfall der aus dem Kosmos einfallenden Primären in der Atmosphäre darstellt. Die Wechselwirkung der Nukleonen mit Materie ist stärker als die der Mesonen, aber schwächer als die von Elektronen. Sie bilden also eine mittelharte Komponente. Die Wechselwirkung besteht allerdings nur zu einem im allgemeinen vernachlässigbaren Teil in Bremsstrahlung, also elektromagnetischer Wechselwirkung (danach müßten Protonen durchdringender sein als Mesonen), sondern beruht auf dem Kernfeld. Da die Theorie der Kernkräfte wie die Quantentheorie der Wellenfelder nicht abgeschlossen ist, ist diese Wechselwirkung nicht exakt berechenbar. Wir sind also darauf angewiesen, aus der Erfahrung Einzelheiten darüber abzuleiten.

Neben der Nukleonenkomponente ist die Komponente der neutralen Mesonen von grundlegender Bedeutung. Diese neutralen Mesonen (Neutrettos) entstehen bei Wechselwirkung der Nukleonen in weit größerer Zahl als geladene Mesonen¹⁾. Bei der Diskussion der neutralen und der geladenen Mesonenkomponente werden wir besonders auf die Eigenschaften der Schweren Mesonen achten, die wegen ihrer kurzen Lebensdauer nur eine geringe Intensität, aber keine geringe Bedeutung für die Zusammenhänge haben.

2. Das Spektrum der Primären

Von der primären Komponente interessiert uns einmal die Zusammensetzung und dann die spektrale Verteilung. Über die Zusammensetzung wissen wir heute soviel, daß sie im wesentlichen aus Protonen und zu etwa 20–25% aus Heliumkernen besteht. Ein sehr kleiner Bruchteil entfällt auch auf schwerere Elemente. Damit ist die Zusammensetzung etwa die der Materie des Kosmos.

Für die Untersuchung der sekundären Komponenten ist weitaus am wichtigsten der Protonenanteil. Die schwereren Bestandteile wie He-Kerne werden in den allerhöchsten Schichten der Atmosphäre absorbiert und sind daher für die Beobachtung sehr viel schwerer zugänglich. Daher werden wir im Rahmen dieser Arbeit nur von der Protonenkomponente reden; ein Teil der Ergebnisse wie die spektrale Verteilung ist auf die Heliumkerne sinngemäß zu übertragen.

Man schreibt den Primären landläufig eine Häufigkeit proportional zum reziproken Wert der 2,8ten Potenz der Energie zu: $h(E) \cdot dE \sim E^{-2,8} dE$. Diese Angabe stützt sich darauf, daß energiereiche Mesonen sowie die großen Luftschauer ungefähr diese Verteilung aufweisen, und es ist der einfachste Ansatz, wenn man das Spektrum der Sekundärteilchen dadurch erklärt, daß man dieses bereits den Primären zuschreibt. Hinzu kommt — und hierauf hat man in erster Linie das $E^{-2,8}$ -Spektrum der Primären gegründet —, daß die beobachtete Ionisation, integriert über die ganze Atmosphäre, in verschiedenen geomagnetischen Breiten mit diesem Ansatz verträglich ist.

Nun ist es ein sehr gewagtes Unternehmen, aus dem Breiteneffekt, von dem das Spektrum zwischen 3 und $17 \cdot 10^9$ eV abzulesen ist, auf die Häufigkeit von Primären der Energie 10^{15} oder gar 10^{17} eV zu schließen. Der Extrapolation der Häufigkeiten aus diesem kleinen Energiebereich auf das ganze Spektrum ist also wenig Beweiskraft beizumessen.

Ebensowenig ist das andere Argument heute noch stichhaltig. Es gilt dann, wenn die Sekundärteilchen mit hoher Energie erzeugt werden. Dabei muß man berücksichtigen, daß die Wechselwirkung der Nukleonen und die Mesonenerzeugung in demjenigen Koordinatensystem zu betrachten ist, in dem der Schwerpunkt ruht. Ist nun die auf das Sekundärteilchen übertragene Energie groß gegen die Transformationsenergie, so ist der obige Ansatz berechtigt. Wir wissen aber heute, daß die Voraussetzungen zu diesem Schluß weitgehend nicht zutreffen. Denn es gibt eine große Zahl von langsamen Mesonen, die nur gerade die Relativgeschwindigkeit der Koordinatensysteme aufweisen. Die langsamen Sekundären dürften daher im Schwerpunktsystem nur soviel Energie aus der Komponente der schweren

¹⁾ K.-H. Hoecker, Z. Naturforsch. **2a**, 69 (1947); Z. Physik **124**, 392 (1947) hinfort mit II zitiert. Vgl. auch Z. Physik **124**, 351 (1947) (I) u. Z. Physik **125**, 780 (1948) (III).

Teilchen herausziehen, wie zur Erzeugung der Ruhmasse notwendig ist²⁾. Ob dieser Sachverhalt als Gesetz für die Erzeugung aller Sekundären angesehen werden kann, steht dahin. Nehmen wir dies an — das einheitliche Potenzgesetz, das die Häufigkeit der Mesonen bis zu den höchsten beobachteten Energien regelt, ermutigt dazu —, so erhalten wir die in Tabelle 1 angegebenen Mesonenenergien E_μ in Abhängigkeit von den Protonenenergien E_P , die sie bewirken. Der Zusammenhang ist gegeben durch die Formel

$$E_\mu = \mu c^2 \cdot \sqrt{\frac{E_P}{2Mc^2} + 1}. \quad (1)$$

Zur Erklärung der höchsten beobachteten Mesonenenergien (10^{12} eV) kommt man bei dieser Annahme zu extrem hohen Protonenenergien, mindestens bis zu einigen 10^{17} eV.

Tabelle 1

E_P/Mc^2	1	2	3	5	6	10	16	$2 \cdot 10^2$	$2 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^6$	$2 \cdot 10^8$
$E_\mu/\mu c^2$	$\sqrt{1,5}$	$\sqrt{2}$	$\sqrt{2,5}$	$\sqrt{3,5}$	2	$\sqrt{6}$	3	10	10^2	10^3	10^4

Offen ist zunächst die Frage nach der Zahl n der pro Streuakt erzeugten Mesonen³⁾. Im Zusammenhang mit dem Spektrum der Primären ist dieser Punkt, abgesehen von seiner Bedeutung für die Theorie der Elementarteilchen, wichtig. Bezeichnen wir mit $h(E_P, x) dE_P$ die Zahl der Nukleonen mit einer Energie zwischen E_P und $E_P + dE_P$ an der Stelle x in der Atmosphäre, so ist die Zahl der zwischen x und $x + dx$ entstehenden Sekundären

$$g(E_\mu, x) dE_\mu dx = h(E_P, x) dE_P dx \cdot n(E_P).$$

Nach Ausweis der Erfahrung ist die Mesonenhäufigkeit durch ein Potenzspektrum wiederzugeben:

$$g(E_\mu, x) dE_\mu \sim E_\mu^{s-1} dE_\mu,$$

wobei $s = 1,9$ ist. Unter Berücksichtigung von (1) wird dann $h(E_P, x)$ auch wieder ein einfaches Potenzspektrum, wenn $E_P \gg Mc^2$ und $n(E_P)$ einem Potenzgesetz folgt: Ist $n \sim E_P^\alpha$, so wird

$$h(E_P, x) dE_P \sim E_P^{s/s-1-\alpha} dE_P.$$

In Tabelle 2 wird für verschiedene Werte von α die Potenz $\gamma + 1$ des differentiellen Energiespektrums der Primären wiedergegeben.

Tabelle 2

α	0	0,5	1
$\gamma + 1$	1,95	2,45	2,95

Bei einer Mesonenerzeugung proportional zu E_P hat man ungefähr das Spektrum der Primären, wie es früher angenommen wurde. Experimentelle Hin-

²⁾ Diese naheliegende Konsequenz hat erstmalig Wataghin veröffentlicht: *Physic. Rev.* **70**, 787 (1946) u. **74**, 975 (1948). Seine Annahmen unterscheiden sich von den hier diskutierten im wesentlichen darin, daß die Primärteilchen ihre ganze Energie bei einer Wechselwirkung in Mesonen und Anstoßnukleonen umsetzen, ein Ansatz, der uns in Anbetracht des gemessenen Wirkungsquerschnitts und des Abfalls der Protonenhäufigkeit nicht sehr wahrscheinlich scheint (s. u.).

³⁾ Unter Mesonen verstehen wir hier geladene und neutrale Teilchen.

weise aber gibt es dafür nicht. Im Gegenteil sprechen Untersuchungen des Azimutaleffektes sehr energiereicher Mesonen⁴⁾ für die zweite Annahme: $\gamma = 1,45$, d. h. $n \sim E_P^{0,3}$. Diesen Ansatz werden wir den weiteren Untersuchungen zugrunde legen und damit den Anschluß an unsere früheren Rechnungen herstellen. Er ist in bezug auf seine einfachen Konsequenzen und in Anbetracht des Experimentes von Gill und Vaze der naheliegendste.

3. Ansatz für die Mesonenerzeugung

Bei einer Multiplizität $\sim E_P^{\frac{1}{2}}$ ist die Energieabgabe pro Stoß näherungsweise ein fester Bruchteil der Primärenergie für jeden Wert dieser Energie, insbesondere wenn $E_P \gg Mc^2$. Damit dieser Sachverhalt exakt gilt und zwar auch für niedrige Energien gilt, was für die Rechnung bequem ist, setzen wir

$$n = \varepsilon^* \cdot \frac{Mc^2}{\mu c^2} \cdot \frac{E_P}{Mc^2} \cdot \left(\frac{E_P}{2Mc^2} + 1 \right)^{-\frac{1}{2}}, \quad (2)$$

was für $E_P \gg Mc^2$ in $n \sim E_P^{\frac{1}{2}}$ übergeht. ε^* ist eine Konstante, die den Bruchteil der Protonenenergie angibt, der zur Erzeugung von Mesonen im Mittel pro Elementarakt verbraucht wird. Weitere Energieverluste, z. B. die für Kernanregung und Kernverdampfung, werden durch ε^{**} erfaßt. Sie betragen schätzungsweise 10% von denen für Mesonenerzeugung. Wir setzen $\varepsilon^{*'} + \varepsilon^{**} = \varepsilon^*$. Zusammen mit dem Wirkungsquerschnitt für den Elementarakt (Σ) bestimmt ε^* die Absorption der Nukleonen in der Materie (Absorptionskoeffizient $a^{-1} \sim \varepsilon^* \cdot \Sigma$).

Den Absorptionskoeffizienten können wir messen durch die Häufigkeit, mit der die für die Nukleonenwechselwirkung charakteristischen harten Schauer etwa in einem Bleiblock in verschiedener Höhe über dem Meer erzeugt werden. Die Experimente darüber sind noch etwas spärlich und in ihren Ergebnissen nicht immer einheitlich. Am zuverlässigsten scheint die Häufigkeit der Schauerauslösung in Abhängigkeit von der Höhe durch die Versuche von Tinlot wiedergegeben zu werden⁵⁾. Nach diesen Versuchen ist der Absorptionskoeffizient 125 g/cm². Dem entspricht die Absorption der Komponenten $H + H^*$ (vergl. Abb. 1 und Abschnitt 6), wobei in mäßigen und mittleren Höhen H^* der entscheidende Anteil ist. Der Komponente $H(E, x)$ ist dann der in unsere Rechnung eingehende Absorptionskoeffizient $a^{-1} = 100 \text{ g/cm}^2$ zuzuschreiben. Hiernach erscheint die Absorption etwas schwächer, als wir sie in III aus einer Untersuchung des Mesonenspektrums auf Meereshöhe erschlossen haben (90 g/cm²). In Anbetracht der Unsicherheit, mit der beide Zahlen behaftet sind, können wir sie ohne weiteres als miteinander verträglich ansehen. Da das Tinlotsche Verfahren den Absorptionskoeffizienten auf einem direkten Wege ergibt, während er aus unseren Überlegungen nur indirekt folgt, ist wahrscheinlich der Tinlotsche Wert richtiger.

Setzen wir wie früher für den Wirkungsquerschnitt $\Sigma = 1,8 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^2$, so folgt aus (8) $\varepsilon^* = 0,06$. Der Wert $1,8 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^2$ ist als obere Grenze für den Wirkungsquerschnitt anzusehen. Eine untere Grenze wäre etwa $0,4 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^2$. Dafür würde $\varepsilon^* = 0,28$. Es ist danach als sicher anzusehen, daß das Primärteilchen

⁴⁾ Vallarta, Perusquia, d. Oyerzabal, *Physic. Rev.* **71**, 393 (1947); P. S. Gill, *Physic. Rev.* **67**, 347 (1945); Gill u. Vaze, *Physic. Rev.* **73**, 1395 (1948).

⁵⁾ J. Tinlot, *Physic. Rev.* **73**, 1476 und **74**, 1197 (1948), vgl. auch Rossi, *Rev. mod. Physics* **20**, 537 (1948).

nicht bei Wechselwirkung mit einem einzigen Nukleon seine ganze kinetische Energie abgibt. Vielmehr wird immer nur ein Bruchteil abgegeben. Wir wollen im folgenden mit $\Sigma = 8 \cdot 10^{-26} \text{ cm}^2$ rechnen. Dieser Annahme entspricht $\epsilon^* = 0,138$. Die Zahl der erzeugten neutralen und geladenen Mesonen in Abhängigkeit von der Nukleonenenergie gibt bei diesen Annahmen die nachstehende Tabelle 3 wieder. In der Rechnung ist $\mu = 315 m_e \approx M/G$ gesetzt.

Tabelle 3

E_p/Mc^2	0,1	1	3	10	$2 \cdot 10^2$	$2 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^6$	$2 \cdot 10^8$
n	0,07	0,61	1,4	3,1	15	150	1500	15000

Bei Energien oberhalb $2 Mc^2$ tritt eine Mehrfacherzeugung von Sekundären auf, die bei zunehmender Energie schnell explosionsartige Ausmaße annimmt. Damit sind wir an einen Punkt geführt, auf den Heisenberg⁹⁾, von allgemeinen theoretischen Erwägungen ausgehend, des öfteren hingewiesen hat.

Die Zahl der erzeugten Mesonen nimmt bei Energien unter $3 \cdot 10^6 \text{ eV}$, wenn Formel (2) dort gültig ist, sehr schnell ab. Wir können die Zahlen < 1 , die zunächst nicht sinnvoll sind, so werten, daß sie die Wahrscheinlichkeit der Erzeugung eines Mesons bei den gemäß Σ stattfindenden Streuungen der Protonen darstellen. Oder anders ausgedrückt: der Wirkungsquerschnitt für Erzeugung eines Mesons, z. B. durch Protonen der Energie 10^8 eV ist $0,07 \cdot \Sigma = 0,5 \cdot 10^{-26} \text{ cm}^2$. Ein Wirkungsquerschnitt dieser Größe ist für die künstliche Erzeugung von geladenen Mesonen durch α -Teilchen von $3-4 \cdot 10^8 \text{ eV}$ festgestellt worden. Damit ist die Zweckmäßigkeit dieser Auffassung dargetan.

Bei unseren Überlegungen ist vorausgesetzt, daß der Wirkungsquerschnitt Σ unabhängig von der Energie ist. Nur unter dieser Voraussetzung gelten die obigen Betrachtungen. Diese Annahme ist relativ gut fundiert, da solche Wechselwirkungen, wie sie bei $E_p \gtrsim Mc^2$ eintreten, bei der Struktur der Kernkräfte, insbesondere ihren Divergenzen bei $r = 0$, letztlich bestimmt sind durch die Abschneidevorschrift, die wir mit der Existenz einer elementaren Länge rechtfertigen. Die elementare Länge ist aber nicht abhängig von der Energie der reagierenden Teilchen.

Es ist mitunter nötig, den Wirkungsquerschnitt Σ statt auf das Nukleon auf den Atomkern (Σ_K), bei Luft also im wesentlichen auf den Stickstoffkern, zu beziehen. Dieses Vorgehen hat darin seine Rechtfertigung, daß ein Proton der primären Komponente, wenn es mit einem Nukleon des Kerns reagiert, auch gleichzeitig mit den Nachbarnukleonen in Wechselwirkung tritt. Zwar ist kaum anzunehmen, daß so alle Nukleonen im Kern zur Wechselwirkung mit dem Primärteilchen kommen, weil ja der Kern infolge der Wechselwirkung verdampft. Also wird $\Sigma < \Sigma_K < 14 \Sigma$ sein. Es ist wohl vernünftig zu setzen $\Sigma_K = A^{1/3} \cdot \Sigma$. Es ist dann $\Sigma_K = 5 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^2$ für Luft.

Da wir den Primären ein Potenzspektrum zuschreiben und ihr Energieverlust jeweils proportional zur Energie ist, bleibt das Spektrum der Primären unverändert.

4. Das neutrale Meson in der kosmischen Strahlung

Die erzeugten Mesonen sind überwiegend neutral, sog. Neutrettos. Dieser Schluß wird erzwungen durch die Lage des Maximums der Ionisation in der At-

⁹⁾ W. Heisenberg, Z. Physik **113**, 61 (1939) — Vorträge über kosmische Strahlung S. 57 und 115, Berlin: Springer 1943.

mosphäre, das bei einem Druck von ungefähr 8 cm Hg liegt. Hätten die Sekundärteilchen eine Ladung, so läge das Maximum bei den geringen Energien und Reichweiten, die diese Teilchen überwiegend aufweisen, bei 2–3 cm Hg. Wir müssen daher die das Maximum bewirkenden geladenen langsamen Mesonen und die aus ihnen folgenden Elektronen durch Einfügen eines neutralen Gliedes mit entsprechenden Eigenschaften in größere Tiefen verschieben (Einzelheiten in II). Die wesentlichste Eigenschaft dieses neutralen Mesons ist, daß es, nachdem es eine Weile als neutrales Teilchen existiert hat, in ein geladenes übergehen kann. Nur ein kleiner Teil der beobachteten ionisierenden Mesonen dürfte seine Ladung aus der Wechselwirkung der Primärteilchen gezogen haben; vielleicht sind dies etwa 15%. Deren Erzeugung ist mit dem Übergang von Protonen in Neutronen oder umgekehrt verbunden. Infolge dieses Prozesses enthält die primäre Komponente in der Atmosphäre abgesehen von den höchsten Höhen etwa gleichviel Protonen und Neutronen. Bei den am Schluß der Arbeit berechneten Intensitäten der Sekundärteilchen ist von einer Direkterzeugung geladener Mesonen durch primäre Nukleonen abgesehen.

Die Eigenschaften des neutralen Mesons haben wir in II so präzisiert, daß wir diesem Teilchen 1. eine Lebensdauer zuwiesen von $2 \cdot 10^{-8}$ sec gegen den Zerfall in neutrale Teilchen (Neutrinos?) und ihm 2. die Fähigkeit zur Umladung an Nukleonen zuerkennen, wobei der Wirkungsquerschnitt Ω energieabhängig ist derart, daß für nicht-relativistische Geschwindigkeiten $\Omega = 4 \cdot 10^{-25}$ cm² pro Nukleon gilt, während im extrem relativistischen Gebiet Ω auf ein Hundertstel dieses Wertes abnimmt. Den Wert $4 \cdot 10^{-25}$ cm² sehen wir heute als eine obere Grenze für Ω an, ebenso wie die älteren Zahlen für Σ . Wir werden hier die Intensitäten der Komponenten diskutieren für

$$\begin{aligned}\Omega &\lesssim \Sigma = 8 \cdot 10^{-26} \text{ cm}^2, \text{ wenn } E < 3 \mu c^2 \\ \Omega &= 4 \cdot 10^{-27} \text{ cm}^2, \text{ wenn } E > 3 \mu c^2\end{aligned}\quad (3)$$

Seitdem das Schwere Meson in der kosmischen Strahlung gefunden ist, sehen wir in ihm das Quant desjenigen Feldes, das für die Nukleonenwechselwirkung, unter anderem die Kernbindung, wesentlich ist. Das Teilchen hat eine Masse von $315 m_e$ und zerfällt in weniger als 10^{-8} sec in ein gewöhnliches Meson (Masse $202 m_e$) und ein Neutrino. Auf Grund des oben skizzierten Sachverhalts existieren in der kosmischen Strahlung als Folge der Wechselwirkung sehr energiereicher Nukleonen neben den geladenen Schweren Mesonen auch neutrale und zwar in viel größerer Zahl. Es ist naheliegend, dieses Neutretto, das starke Wechselwirkung mit Nukleonen zeigt, in Parallele zu dem geladenen Schweren Meson zu setzen, das dieselbe Eigenschaft hat.

Damit ist eine seit langem bestehende Diskrepanz zwischen kosmischer Strahlung und Kernphysik beseitigt. Nach der Yukawaschen Theorie der Kernkräfte muß ein neutrales Meson existieren. Dieses bewirkt die charakteristischen Züge der Kernkräfte, insbesondere die Gleichheit von Proton-Proton- und Proton-Neutron-Kraft sowie die bekannten Eigenschaften des Zweiteilchensystems: Bindungsenergie und Quadrupolmoment des Deuterons und Wirkungsquerschnitt für Neutron-Proton-Streuung. Eine Frage ist jedoch, ob diesem neutralen Meson die aus der kosmischen Strahlung gefolgerten Eigenschaften in ihrer Gesamtheit zukommen, oder ob es in der kosmischen Strahlung etwa zwei verschiedene Neutrettos gibt, auf die sich die genannten Eigenschaften verteilen. Es gibt ja auch (mindestens) zwei verschiedene Arten geladener Mesonen.

Es ist vom Standpunkt der kosmischen Strahlung aus sinnvoll zu versuchen, mit einem Neutretto auszukommen. Das scheint bei den bisher vorliegenden Erfahrungen möglich. Dann muß dieses Teilchen die vorher genannten Eigenschaften haben. Für die Masse wird man die des Schweren Mesons ansetzen, wenn man Umladungen als Ursache für die Entstehung der beobachteten ionisierenden Schweren Mesonen ansehen will. Tut man das nicht, nimmt man also an, daß diese Schweren Mesonen zu jenen relativ wenigen von den Nukleonen direkt erzeugten Geladenen gehören, so ist man in dieser Beziehung frei. Eine Schwierigkeit ist die mit der bisherigen Mesonentheorie nicht verträgliche Konsequenz, nach der diesem Neutretto eine so große Lebensdauer zukäme. Wenn in diesem Punkte die Theorie recht behält, ist die Ein-Neutretto-Hypothese hinfällig.

Dagegen spricht für sie der Gesichtspunkt größtmöglicher Einfachheit und der einer gewissen Systematik in den Eigenschaften von geladenen und neutralen Mesonen. Denn nimmt man an, es wären zwei Neutrettos für die zur Diskussion stehenden Phänomene verantwortlich, so wird man etwa dem Schweren geladenen Meson ein Schweres Neutretto und dem Leichten Meson ein Leichtes Neutretto jeweils mit der gleichen Lebensdauer zuordnen. Dann käme aber dem Leichten Neutretto im Gegensatz zum Leichten Meson eine Kernwechselwirkung zu, womit die Parallelität der Eigenschaften von neutralem und geladenem Teilchen gleicher Masse aufgehoben ist. Zu den Kernkräften trügen dann mindestens zwei Sorten von neutralen und ein geladenes Meson nennenswert bei, nämlich ν^{315} , ν^{202} und μ^{315} . Dem Teilchen ν^{315} kann eine beliebig kurze Lebensdauer zugeschrieben werden, wenn man annehmen darf, daß die beobachteten Schweren Mesonen direkt durch Nukleonen erzeugt wurden.

Der Gesichtspunkt der Einfachheit, wie wir ihn oben herausstellten, ist bei dem heutigen Stand der Forschung für die Theorie der Kernkräfte kaum berechtigt. Nachdem in der kosmischen Strahlung neben dem Meson der Masse 315 auch noch ein solches der Masse 1000 entdeckt ist, das wie jenes Sterne erzeugt, also Kernwechselwirkung zeigt, ist kaum anzunehmen, daß das Quant des Kernfeldes ein einheitliches Teilchen ist. Demnach könnten natürlich auch, logisch durchaus plausibel, zwei verschiedene Neutrettos existieren. Wir können und wollen diese Frage heute nicht entscheiden, dagegen kommt es uns darauf an zu betonen, daß ein Verständnis der Phänomene der kosmischen Strahlung — wie der Kernphysik — unmöglich ist, wenn man nicht hier wie da neutrale Mesonen annimmt. Auf Grund der experimentellen Ergebnisse über die Eigenschaften der kosmischen Strahlen in ihrer Gesamtheit ist erwiesen, daß es mindestens ein neutrales Meson in der kosmetischen Strahlung gibt, und daß es dort eine zentrale Bedeutung für die genetischen Zusammenhänge der einzelnen Komponenten hat, wie es nach der Theorie der Kernkräfte sein muß. Für unser jetziges Vorhaben, die Intensitäten der Komponenten der kosmischen Strahlung in der Atmosphäre zu verfolgen, ist es nicht sehr wesentlich, ob die bisher und in dieser Arbeit aus Gründen der Einfachheit als eine Komponente dargestellte Neutrettointensität letzten Endes in zwei aufspaltet. Die schwerere wird dann eine sehr kurze Lebensdauer haben und in die leichtere zerfallen.

In Umkehrung des Mesonenerzeugungsprozesses wechselwirken Neutrettos mit Nukleonen. Das gilt zwar auch für geladene Schwere Mesonen, doch diese zerfallen in der Atmosphäre in der Regel vor einer Wechselwirkung. Die Wechselwirkung erfolgt wie die der Nukleonen untereinander in einer Art unelastischer

Streuung. Der Wirkungsquerschnitt für diesen Prozeß sei ω . Er muß nicht unbedingt mit dem Wirkungsquerschnitt für Umladung Ω identisch sein, denn bei der Bevorzugung des neutralen Teilchens in der Nukleonenwechselwirkung dürften die Streuprozesse nicht unbedingt zur Änderung des Ladungszustandes führen. Charakteristisch für ω sind Kernverdampfungen. Denn jede derartige Wechselwirkung, gleichgültig ob durch geladene und neutrale Mesonen oder Nukleonen ausgelöst, führt plausiblerweise zu einer starken Kernanregung, die sich in einer Verdampfung äußern kann. Die Zahl der beobachteten Sterne gibt also, wenn der Wirkungsquerschnitt für Sternerzeugung durch Nukleonen festliegt (Σ), eine untere Grenze für ω . ω muß etwa die Größe von Σ haben. Es erscheint prinzipiell möglich, daß bei der Streuung von Kernmesonen, sobald Energien oberhalb einigen 10^9 eV dabei beteiligt sind, langsame Tertiärteilchen erzeugt werden, in erster Linie wieder Neutrettos, Experimentelle Ergebnisse dazu liegen bis heute noch nicht vor. Die Häufigkeit der unelastischen Streuung von Neutrettos werden wir in einer besonderen Arbeit untersuchen.

5. Die weiche Komponente

Langsame Elektronen entstehen durch Zerfall von Mesonen. Weitaus die meisten beginnen ihr Dasein mit einer Energie um 10^8 eV, Zerfallelektronen mit Energien von 10^{10} eV und mehr kommen praktisch nicht vor. Elektronen dieser Energie entstehen durch Anstoßprozesse und Bremsstrahlung von Mesonen und Protonen. Sie erzeugen Kaskaden. Durch Mesonen ausgelöste Kaskaden findet man in erster Linie hinter dicken Materieschichten > 2000 g/cm². Die Schauer, die man hinter dünneren Schichten, also insbesondere in der Atmosphäre, beobachtet, haben ihren Ursprung am oberen Rand der Atmosphäre und nicht über die ganze Atmosphäre verteilt. Für sie müssen daher, da sie nicht primär sein dürften, die Protonen ursächlich sein. Die Bremsstrahlung eines Dirac-Teilchens von der Masse des Protons wird zwar keinen ausreichenden Beitrag liefern, doch kann die zu fordernde Intensität ungefähr erklärt werden durch die nach der Rechnung von Sachs und Powell⁷⁾ zu erwartende Bremsstrahlung der Protonen auf Grund von deren anomalem magnetischen Moment. Einzelheiten sind aus einer früheren Veröffentlichung zu entnehmen⁸⁾.

6. Die Intensitäten

Auf Grund der eben durchgeführten allgemeinen Betrachtungen leiten wir die Formeln für die verschiedenen Komponenten ab. Die Höhe in der Atmosphäre geben wir in g/cm² an (x). Aus praktischen Erwägungen unterteilen wir die einzelnen Komponenten in einen energiereichen und einen energiearmen Zweig. Als energiereich bezeichnen wir die Teilchen mit einer Energie größer als der dreifachen Ruhenergie.

Bei der primären Komponente, den Protonen, fällt diese Unterteilung zusammen mit dem Abschneiden des primären Spektrums durch das magnetische Erdfeld in unseren Breiten. Die Intensität der Nukleonen mit einer kinetischen Energie zwischen E und $E + dE$ ($E > 3 \cdot 10^9$ eV) ist

$$h(E, x) \cdot dE = \gamma \cdot H_0 E^{-\gamma-1} dE \cdot e^{-ax}. \quad (4)$$

⁷⁾ Sachs u. Powell, Physic. Rev. **74**, 1258 (1948).

⁸⁾ K.-H. Höcker, Z. Naturforschg. **3a**, 182 (1948).

Wir setzen $\gamma = 1,45$ (Abschnitt 2) und $\alpha^{-1} = 100 \text{ g/cm}^2$ (Abschnitt 3). Diese Zahlen gelten allerdings nur für Protonen mit Energien unterhalb 10^{12} eV , d. h. solange keine Erzeugung weicher Komponente erfolgt. Für Protonen mit Energien oberhalb dieser Grenze ist $\alpha^{-1} \approx 45 \text{ g/cm}^2$). Diesen steileren Abfall werden wir hier nicht weiter verfolgen. Die dazu gehörige Intensität ist gering.

Aus (4) folgt für die Zahl der Nukleonen mit Energien $\leq E$

$$H(E, x) = H_0 \cdot e^{-\alpha x} \cdot E^{-\gamma}. \quad (5)$$

Diese Intensität wird, abgesehen von den höchsten Höhen, zur Hälfte aus Protonen und zur Hälfte aus Neutronen bestehen.

Die Häufigkeit der Nukleonen unterhalb $3Mc^2$, bezeichnet durch $H^*(3Mc^2, x)$, ist nach unseren früheren Rechnungen (vgl. II Gl. (8), $\varepsilon = 1 - \varepsilon^*$)

$$H^*(3Mc^2, x) = \alpha x \cdot H(3Mc^2, x). \quad (6)$$

Die differentielle Intensität ist

$$h^*(E, x) dE = \gamma \cdot H_0 \cdot (3Mc^2)^{-2\gamma} \cdot E^{\gamma-1} dE \cdot e^{-\alpha x} \cdot \alpha x. \quad (6a)$$

H^* wird wie H je zur Hälfte aus Protonen $H^{*'}$ und Neutronen $H^{*''}$ bestehen, denn die zusätzlichen Verluste, die die Protonen durch Ionisierung der Atmosphäre erfahren, fallen bei kinetischen Energien oberhalb der Ruhenergie nicht sehr ins Gewicht. — Unter H^* sind nicht einbegriffen die große Zahl von langsamen Protonen und Neutronen, die bei Kernverdampfung entstehen. Da sie im allgemeinen zu energiearm sind, um für die Prozesse der kosmischen Strahlung von Bedeutung sein zu können und schnell absorbiert werden, betrachten wir sie in diesem Zusammenhang nicht.

Die Intensität der Neutrettos mit Energien um E ist

$$g_2(E, x) dE = H_0 \cdot (3Mc^2)^{-\gamma} \cdot \alpha' \cdot \left(\frac{3}{2}\right)^{\gamma} \cdot \frac{4Mc^2}{\mu_2 c^2} \cdot \int_0^x e^{-\alpha x'} dx' \cdot \left(\frac{x'}{x}\right)^{B_2/E} \cdot e^{-b(x-x')} \cdot \left\{ \left(\frac{E}{\mu_2 c^2}\right)^2 - 1 \right\}^{-\gamma} \frac{dE}{\mu_2 c^2}, \quad (7)$$

wobei

$$\begin{aligned} a &= \gamma \cdot \frac{\varepsilon^* \cdot \Sigma}{M} & b &= \frac{\Omega}{M} \\ a' &= \gamma \cdot \frac{\varepsilon^{*'} \cdot \Sigma}{M} & B_2 &= \frac{\mu_2 c^2 \cdot x_0}{\tau_0 \cdot c \cdot M \cdot N_0} = 2 \cdot 10^9 \text{ eV}. \end{aligned} \quad (8)$$

Zur Ableitung der Formel (7) vergleiche man II und III. B_2 ist eine charakteristische Konstante für die Umrechnung von Höhen auf Druck mit Hilfe der barometrischen Höhenformel (vgl. I Gl. (10)). N_0 ist die Zahl der Nukleonen im cm^3 Luft bei dem Druck x_0 (in g/cm^2). Der Index 2 bezeichnet Neutrettoeigenschaften, der Index 1 Eigenschaften geladener Mesonen. Infolge der Energieabhängigkeit des Umladungsquerschnitts Ω ist eine Unterteilung in energiereiche und energiearme Neutrettos zweckmäßig. Wir rechnen gemäß (3) mit $\Omega_s = 4 \cdot 10^{-27} \text{ cm}^2$ für $E > 3\mu_2 c^2$, und $\Omega_l = \Sigma = 8 \cdot 10^{-26} \text{ cm}^2$ für $E < 3\mu_2 c^2$. Die Neutrettointensität ist dann in der energiereichen (s) Gruppe

$$G_2^s(x) = \int_{3\mu_2 c^2}^{\infty} g_2^s(E, x) \cdot dE \quad (9)$$

in der energiearmen (l) Gruppe

$$G_2^l(x) = \int_{E_{\min}}^{3\mu_2 c^2} g_2^l(E, x) \cdot dE. \quad (10)$$

E_{\min} ist diejenige Energie, die ein Nukleon von $3 \cdot 10^9$ eV (untere Grenze des primären Spektrums) nach Gl. (1) auf ein Neutretto überträgt: $E_{\min} = \sqrt{2,5} \cdot \mu_2 c^2$. Die Indices s und l bei g_2 und anderen Größen deuten auf die zu benutzenden Zahlen Ω_s bzw. Ω_l hin.

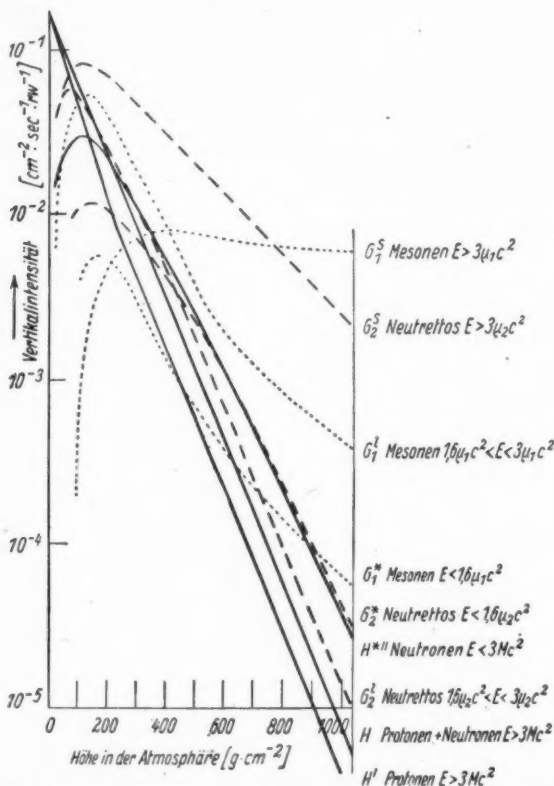


Abb. 1. Die Intensitäten der Komponenten der kosmischen Strahlung in der Atmosphäre. Zu der Neutronenkomponente H^{**} tritt die Protonenkomponente H^{**} mit gleichem Verlauf

Schließlich erzeugt auch die Nukleonenkomponente H^* Sekundärteilchen, deren Energie $< \sqrt{2,5} \mu c^2$ ist. Die Intensität ist

$$G_2^*(x) = \int_{\mu_1 c^2}^{E_{\min}} g_2^*(E, x) dE \quad (11)$$

mit

$$g_2^*(E, x) dE = H_0 \cdot (3Mc^2)^{-\gamma} \cdot a' \cdot \left(\frac{2}{3}\right)^{\gamma} \cdot \frac{4Mc^2}{\mu_2 c^2} \cdot \int_0^x e^{-ax'} a x' dx' \cdot \left(\frac{x'}{x}\right)^{\frac{B_2}{E}} \cdot e^{-b_1(x \cdot x')} \cdot \left\{ \left(\frac{E}{\mu_2 c^2}\right)^2 - 1 \right\}^{+\gamma} \frac{dE}{\mu_2 c^2}.$$

Infolge des energiereicheren Primärspektrums ($\gamma = 1,45$) und der explosionsartigen Erzeugung vieler Neutrettos ist die Intensität der Sekundärteilchen relativ zur Intensität der Nukleonen beträchtlich höher als bei der früheren Annahme $\gamma = 1,8$. Das ist ein starkes Argument für die Richtigkeit des neuen γ -Wertes, denn sonst wird bei dem flacheren Abfall der Primären, wie er uns durch den experimentellen Befund nahegelegt wird, das Maximum der Ionisation nicht in der richtigen Höhe beschrieben.

Für die geladenen Mesonen gilt nach III Gl. (7) unter Berücksichtigung der gegen früher veränderten Konstanten (vgl. Gl. (7))

$$g_1(E, x) dE = H_0 \cdot (3 M c^2)^{-\gamma} \cdot a' \cdot \left(\frac{3}{2}\right)^{\gamma} \cdot \frac{4 M c^2}{\mu_2 c^2} \cdot \int_{x'=0}^x e^{-a x'} dx' \cdot \int_{x''=x'}^x \left(\frac{x'}{x''}\right)^{\frac{B_1}{E_2}} \cdot e^{-b(x'-x'')} \cdot db x'' \cdot \left(\frac{x''}{x}\right)^{\frac{B_1}{E_2 + \delta x}} \cdot \left(\frac{E_2}{E}\right)^{\frac{B_1}{E_2 + \delta x}} \cdot \left\{ \left(\frac{E_2}{\mu_2 c^2}\right)^2 - 1 \right\}^{-\gamma} \cdot \frac{dE}{\mu_2 c^2}. \quad (11)$$

δ ist der Energieverlust eines Mesons infolge Ionisierung der Atmosphäre, bezogen auf 1 g/cm^2 durchsetzte Materie ($= 2 \cdot 10^6 \text{ eV} \cdot \text{g}^{-1} \text{ cm}^2$). B_1 ist in Parallele zu B_2 der durch den Zerfall des Mesons bestimmte Ausdruck. Wenn das Neutretto der kosmischen Strahlung die Masse $315 m_e$ hat, so entsteht bei dessen Umladung zunächst das Schwere Meson, das aber für unsere Zwecke als spontan zerfallend angesehen werden kann. Also ist nur der Zerfall des entweder so oder durch Zerfall des Leichten Neutrettos entstandenen Leichten Mesons zu berücksichtigen. Das geschieht durch die Konstante B_1 , deren Zahlwert, mit den Daten des Leichten Mesons berechnet, $1,25 \cdot 10^6 \text{ eV}$ ist. Zu beachten sind die Energieverhältnisse: $E_2 = E + \delta \cdot (x - x'') + E_Z$ ist die Energie des Neutrettos. Sie ergibt sich aus der Mesonenenergie durch Hinzufügung des Energieverlustes, den das Meson durch Ionisierung erfährt, und der Energie, die durch das Neutrino beim Zerfall des Schweren Teilchens weggeführt wird. Wir unterscheiden nun analog zu den Neutrettos energiereiche und energiearme Mesonen. Die energiereiche Gruppe entsteht aus energiereichen Neutrettos (Umladung mit $\Omega_8 = 4 \cdot 10^{-27} \text{ cm}^2$):

$$G_1^e(x) = \int_{3 \mu_1 c^2}^{\infty} g_1^e(E, x) \cdot dE \quad (12)$$

die energieärmere entsprechend unter Umladung mit $\Omega_1 = 8 \cdot 10^{-28} \text{ cm}^2$ aus den langsamen Neutrettos g_1^l . Dazu kommen diejenigen aus energiereichen Neutrettos g_{1i}^e , die durch Ionisierung einen entsprechenden Teil ihrer Energie verloren haben,

$$G_1^l(x) = \int_{E_{\min}}^{3 \mu_1 c^2} g_1^l(E, x) \cdot dE + \int_{E_{\min}}^{3 \mu_1 c^2} g_{1i}^e(E, x) \cdot dE. \quad (13)$$

In beiden Beiträgen kann g_1 nicht schematisch so berechnet werden, wie oben (11) angeschrieben, sondern es müssen die Grenzen in dem Integral über x'' so eingesetzt werden, daß die Energie E_2 des Neutrettos, aus dem das Meson hervorgeht, im ersten Beitrag in den Grenzen $E_{2, \min} \leq E_2 < 3 \mu_2 c^2$ liegt, während im zweiten $E_2 > 3 \mu_2 c^2$ sein muß.

Schließlich ist noch die Intensität G_1^* anzugeben. Es ist

$$G_1^*(x) = \int_{\mu_1 c^2}^{E_{\min}} \{g_1^*(E, x) + g_1^l(E, x) + g_{1i}^e(E, x)\} dE, \quad (14)$$

wobei

$$g_1^*(E, x) dE = H_0 \cdot (3 M c^2)^{-\gamma} \cdot a' \cdot \left(\frac{2}{3}\right)^{\gamma} \cdot \frac{4 M c^2}{\mu_2 c^2} \cdot \int_{x'=0}^x e^{-a x'} \cdot a x' \cdot dx' \cdot \left(\frac{x'}{E_2}\right)^{\frac{B_2}{E_2}} \\ \cdot e^{-b_1(x''-x')} \cdot \int_{x''=x'}^x db x'' \cdot \left(\frac{x''}{x}\right)^{\frac{B_1}{E+\delta x}} \cdot \left(\frac{E_2}{E}\right)^{-\frac{B_1}{E+\delta x}} \cdot \left\{ \left(\frac{E_2}{\mu_2 c^2}\right)^2 - 1 \right\}^{+\gamma} \cdot \frac{dE}{\mu_2 c^2}.$$

Die nach den Formeln (4) bis (14) dargestellten Intensitäten sind in der Abbildung wiedergegeben. Hierbei sind in den nuklearen Komponenten zusammengesetzte Kerne entsprechend der in ihnen enthaltenen Zahl von Nukleonen vielfach gezählt. Die experimentell als harte Komponente bezeichnete Intensität (Durchdringungsvermögen mehr als 9 cm Pb) ist eine Überlagerung der Kurve G_1^l mit Teilen von G_1^l , H' und H^{**} . Denn nicht alle Mesonen G_1^l haben die Fähigkeit, 9 cm Pb zu durchdringen; ein wesentlicher Bruchteil gehört zur „weichen“ Komponente. Das haben wir bereits in II diskutiert. — Auch die Primären durchsetzen selbst nicht beliebige Bleidicken. Doch werden sie in der Regel als durchdringend registriert, da einige der Folgeprodukte, die im Absorber erzeugt werden, austreten, vorausgesetzt, daß es sich nicht um relativ extreme Absorberdicken handelt. Die Summe der 4 Kurven kann man vergleichen mit einer Intensität hinter 3 cm Pb, wie sie Pomerantz⁹⁾ gemessen hat. Die Messung ergibt ein kleines Maximum bei 5 cm Hg, das bei der Summation unserer Kurven nicht auftritt. Das heißt, daß unsere Mesonenintensität an dieser Stelle etwas zu gering erscheint. Dieser Mangel verschwindet, wenn wir berücksichtigen, daß ungefähr ein Sechstel der Sekundärteilchen nicht als Neutretos entstehen. Die Intensität der ionisierenden Strahlung wird dadurch erhöht. Außerdem ist zu beachten, daß ein Teil der Primären ($\sim 25\%$) als α -Teilchen einfallen, die von einer Zählapparatur als einzelne Teilchen registriert werden, während sie in unseren Kurven als je vier Nukleonen gezählt werden. Die nach der Rechnung zu erwartende Intensität hinter 3 cm Pb ist dann in Einklang mit der Pomerantzschen Messung in der oberen halben Atmosphäre. In der unteren Hälfte nimmt die errechnete Intensität zu stark ab. Dasselbe zeigt sich bei den verschiedensten Absorberdicken. Auf Meereshöhe hat unsere Intensität nur etwa zwei Drittel vom experimentellen Sollwert. Augenscheinlich muß die Kurve G_2^s höher liegen. Das könnte erreicht werden durch größeres Ω_s , etwa $\Omega_s = 8 \cdot 10^{-27} \text{ cm}^2$. Die Frage der Umladung von Neutretos auf Meereshöhe kann mit diesem Wirkungsquerschnitt in Anbetracht der etwas unsicheren experimentellen Ergebnisse noch diskutiert werden (vgl. III). — Eine andere Variation durch die die Intensität höher herauskäme, besteht in der Annahme einer größeren Lebensdauer des Neutretos, doch ist darüber heute von anderer Seite noch nichts bekannt.

Im übrigen weiß man empirisch über den Gang der einzelnen Komponenten wenig. Lediglich der Verlauf energiearmer Mesonen in der Atmosphäre ist in der letzten Zeit systematisch untersucht worden (Rossi⁵⁾). Die Experimente ergeben, daß die Häufigkeit dieser Mesonen mit zunehmender Höhe langsamer ansteigt als die Protonenintensität, etwa so, wie sie sich aus unserer Rechnung ergibt. Eine genauere Aussage scheint zur Zeit kaum möglich, da die Versuchsergebnisse beträchtlich streuen.

⁹⁾ M. A. Pomerantz, Physic. Rev. 75, 69 (1949).

Stuttgart, Technische Hochschule.

(Bei der Redaktion eingegangen am 25. Mai 1949.)

Behandlung des Raumrotators im Unterbereich der Laplace-Transformation

Von Max Päsler

Max v. Laue zum 70. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht

Als weiterer Beitrag zur Behandlung wellenmechanischer Probleme mittels der Laplace-Transformation wird in vorliegender Arbeit die Integration der Schrödinger-Gleichung des Raumrotators im Unterbereich durchgeführt. Man erhält in diesem, wenn man von der Rotator-Gleichung in der Form (2, 9) ausgeht, eine Differentialgleichung, die sich in zweifacher Weise reduzieren läßt. Beide Fälle werden diskutiert. Dabei kommt im Unterbereich die Tatsache, daß der eine Faktor der Lösung (die zugeordneten Kugelfunktionen) sich als Differentialquotient der Legendreschen Polynome darstellen läßt, unmittelbar zum Ausdruck, wozu es im Oberbereich wohl kein Gegenstück gibt. Die Eigenwerte und Eigenfunktionen des Rotators werden ebenfalls im Unterbereich ermittelt. Es ist auch möglich, die Rotatorgleichung in der Form (2, 6), in welcher die Winkelkoordinate ϑ unabhängige Variable ist, direkt in den Unterbereich zu übertragen, was zu einer Funktionalgleichung führt.

In einer Reihe von zum größten Teil bereits veröffentlichten Arbeiten¹⁾ wurde über das Ergebnis von Untersuchungen berichtet, mit welchen Verf. gemeinsam mit H. Kallmann den wohl erstmaligen Versuch unternahm, den insbesondere von G. Doetsch²⁾ begründeten, als „Laplace-Transformation“ (nachstehend stets mit LT abgekürzt) bekannten Kalkül zur Lösung von Differentialgleichungen anzuwenden, welche Fragestellungen der theoretischen Physik entspringen. Es stand von vornherein zu erwarten, daß die Benutzung der LT-Methode gegenüber den üblichen Lösungsverfahren gewisse Vereinfachungen mit sich bringt, da ihre vorteilhafte Verwendung aus der theoretischen Elektrotechnik her bekannt ist, in welcher Disziplin die operatorenmäßige Behandlung von Differentialgleichungen, insbesondere zur Ermittlung von Ein- und Ausschwingvorgängen — übrigens wohl am längsten — gebräuchlich ist³⁾. Da eine Vereinfachung der Integration

¹⁾ H. Kallmann u. M. Päsler, Ann. Physik (6) 2, 292 (1948), nachstehend als Arbeit A 1 zitiert; (6) 2, 305 (1948), A 2; (6) 4, 90 (1948), A 3; (6) 3, 305 (1948), A 4; (6) 4, 46 (1948), A 5; zwei weitere Arbeiten Z. Physik 126 (1948), eine letzte erscheint demnächst. Ein zusammenfassender Bericht über den in vorstehend genannten Arbeiten behandelten Stoff ist in den „Phys. Blättern“ 5, 57 (1948) veröffentlicht.

²⁾ G. Doetsch, Theorie und Anwendung der Laplace-Transformation. J. Springer, Berlin 1937.

³⁾ J. Carson u. F. Ollendorf, Elektrische Ausgleichsvorgänge und Operatorenrechnung. J. Springer, Berlin, 1929. — K. W. Wagner, Operatorenrechnung, J. A. Barth, Leipzig 1940.

von Differentialgleichungen insbesondere dann wünschenswert ist, wenn die üblichen elementaren Verfahren versagen, wählten wir zu einer ersten Anwendung der LT-Methode die Schrödinger-Gleichung, die wir für gewisse Sonderfälle im „Unterbereich“ integrierten. So behandelten wir (in A 1 und A 2) die Wellengleichung für den radialen Anteil von ψ beim H -Spektrum, den Oszillator, die Diracschen Gleichungen (beides in A 5), die gestörte Wellengleichung im Fall des Stark-Effektes (in A 4) u. a. m., worüber ausführlich in den zitierten Arbeiten berichtet ist. Aus äußeren Gründen mußten die gemeinsam durchgeführten Rechnungen vor etwa einem Jahr abgebrochen werden. Erst kürzlich kam Verf. dazu, das Thema wieder aufzugreifen, um weitere, noch unerledigte Fragen, die in diesem Zusammenhang behandelt werden sollten, in Angriff zu nehmen. Eine davon war die des räumlichen Rotators, der inzwischen im „Unterbereich“ durchgerechnet werden konnte, worüber nachstehend berichtet werden soll. Die Darlegungen stellen also einen weiteren Beitrag zu der in den Arbeiten A 1—A 7 behandelten Anwendung der LT auf wellenmechanische Probleme („Wellenmechanik im Unterbereich“) dar, sind aber von jenen gänzlich unabhängig.

Als LT bezeichnet man den Übergang von einer von der Variablen t abhängigen Funktion $F = F(t)$ zu einer neuen Funktion $f = f(p)$ der Veränderlichen p vermöge der Integrals transformation

$$\mathfrak{L}\{F(t)\} = f(p) = \int_0^{\infty} F(t) e^{-pt} dt. \quad (1, 1)$$

Verlangt wird natürlich, daß das Integral (1,1) konvergiert. Man nennt nach Doetsch $F(t)$ bzw. t die Oberfunktion bzw. Oberbereichvariable und entsprechend $f(p)$ die Unterfunktion (auch l -Funktion) bzw. p die Unterbereichvariable. Statt Ausübung der LT spricht man auch von einem Übergang aus dem Oberbereich in den Unterbereich. Wesentlich ist nun für das Rechnen mit der LT die Tatsache, daß der Ausübung einer gewissen, an $F(t)$ vorgenommenen Rechenoperation (etwa Multiplikation mit t^n oder Differentiation) eine ganz bestimmte, von $F(t)$ unabhängige, andere Operation an $f(p)$ entspricht. Ein an $F(t)$, also im Oberbereich durchgeführter Prozeß spiegelt sich in charakteristischer Weise an $f(p)$, also im Unterbereich wider und zwar ist es so, daß sich im allgemeinen im Oberbereich vorgenommene „höhere“ Rechenoperationen im Unterbereich als elementare Operationen abbilden und auch umgekehrt. Es seien als Beispiele hierfür die im Folgenden benutzten Rechenregeln der LT angeführt. So entspricht einer n -fachen Differentiation nach der Oberbereichvariablen t im wesentlichen eine Multiplikation der Unterfunktion mit p^n , denn es gilt die Formel

$$\mathfrak{L}\left\{\frac{d^n F(t)}{dt^n}\right\} = p^n f(p) - \sum_{i=0}^{n-1} p^{n-1-i} F^{(i)}(0). \quad (1, 2)$$

Hierbei ist

$$F^{(i)}(0) = \left(\frac{d^i F(t)}{dt^i}\right)_{t=0} \quad (1, 3)$$

der Wert der i -ten Ableitung von F für $t = 0$. Ferner wird nachstehend die zu Gl. (1, 2) reziproke Beziehung

$$\mathfrak{L}\{t^n F(t)\} = (-1)^n \frac{d^n f(p)}{dp^n} \quad (1, 4)$$

benötigt. Des weiteren finden noch folgende Formeln Verwendung:

$$\mathfrak{L}\{t^n\} = \frac{\Gamma(n)}{p^{n+1}} \quad (1, 5)$$

$$\mathfrak{L}\{e^{\mp at} F(t)\} = f(p \pm a) \quad (1, 6)$$

$$\mathfrak{L}\{\sin \alpha t \cdot F(t)\} = \frac{1}{2i} [f(p - i\alpha) - f(p + i\alpha)] \quad (1, 7)$$

$$\mathfrak{L}\{\cos \alpha t \cdot F(t)\} = \frac{1}{2} [f(p - i\alpha) + f(p + i\alpha)]. \quad (1, 8)$$

Bei Kenntnis einer L -Funktion $f(p)$ können gewisse Schlüsse auf das Verhalten von $F(t)$ gezogen werden, wozu eine Reihe von Sätzen verhilft, von denen später folgender „Grenzwertsatz“ verwendet wird: Geht

$$\begin{aligned} F(t)_{t \rightarrow 0} &\rightarrow C = F(0), \\ \text{so strebt} \quad [p f(p)]_{p \rightarrow \infty} &\rightarrow C. \end{aligned} \quad (1, 9)$$

Durch sinngemäße Erweiterung können damit auch die Werte $F^{(n)}(0)$ bestimmt werden⁴⁾.

Mit vorstehenden Formeln läßt sich die Behandlung der Wellengleichung des Raumrotators im Unterbereich vollkommen durchführen, was nachstehend dargelegt sei. Die Schrödinger-Gleichung des Rotators hat bekanntlich in räumlichen Polarkoordinaten r, ϑ, φ , wenn man die Variable φ absepariert, für den ϑ -abhängigen Anteil Θ der Wellenfunktion die Form⁵⁾

$$\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{d}{d\vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{d\Theta}{d\vartheta} \right) + \left(\alpha^2 - \frac{m^2}{\sin^2 \vartheta} \right) \Theta = 0. \quad (2, 1)$$

In ihr bedeutet m eine ganze Zahl und

$$\alpha^2 = \frac{8\pi^2 J E}{h^2}, \quad (2, 2)$$

wobei J das Trägheitsmoment und E die Energie des Rotators ist. Es wäre unzweckmäßig, wollte man nun die LT sofort auf Gl. (2, 1) anwenden, da dies wegen der in ihr auftretenden variablen Koeffizienten zu einer nicht einfacheren Bildgleichung im Unterbereich führte, wie aus den eingangs angeführten LT-Regeln unmittelbar ersichtlich ist. Man kann jedoch eine erste Vereinfachung dadurch erzielen, indem man dafür sorgt, sofern es möglich ist, einen der Koeffizienten bereits im Oberbereich durch geeignete Reduktion der Ausgangsgleichung zum Verschwinden zu bringen⁶⁾. Dabei wird man natürlich versuchen, denjenigen Koeffizienten auszuschalten, der sich im Unterbereich am störendsten bemerkbar macht. Nach den LT-Regeln ist dies das Glied mit der größten negativen Potenz der Variablen. Im vorliegenden Fall tritt die Variable in den Koeffizienten nicht explizit, sondern in der Form $\sin \vartheta$ auf und es muß daher versucht werden, das

⁴⁾ Eine weitere Klasse von Sätzen, die aus $f(p)$ auf das Verhalten von F schließen lassen, bilden die Abelschen und Tauberschen Sätze der „Asymptotik“ der LT, die in den Arbeiten A 1—A 7 in großem Umfang verwendet wurden, hier aber nur an einer Stelle benötigt werden und daher nicht im einzelnen genannt werden sollen. Vielmehr sei diesbezüglich die Literatur (G. Doetsch: I. c. III. Teil) verwiesen. Vgl. auch A 1, S. 296/297.

⁵⁾ Cl. Schaefer, Theor. Phys. Bd. III/2, S. 273, W. de Gruyter, Berlin 1937.

⁶⁾ Vgl. hierzu A 1, S. 298.

letzte in Gl. (2, 1) auftretende Glied zum Verschwinden zu bringen. Hierzu werde der Ansatz

$$\Theta = \sin^r \vartheta \cdot \bar{\Theta}(\vartheta) \quad (2, 3)$$

mit dem noch unbekannten Exponenten r gemacht, der eben so zu wählen ist, daß in Gl. (2, 1) das letzte Glied verschwindet. Einsetzen von Gl. (2, 3) in Gl. (2, 1) führt zu

$$\begin{aligned} \sin^r \vartheta \cdot \frac{d^2 \bar{\Theta}}{d\vartheta^2} + (2r+1) \sin^{r-1} \vartheta \cdot \cos \vartheta \cdot \frac{d\bar{\Theta}}{d\vartheta} \\ + \{[\alpha^2 - r(r+1)] \sin^r \vartheta + (r^2 - m^2) \sin^{r-2} \vartheta\} \bar{\Theta} = 0, \end{aligned} \quad (2, 4)$$

woraus zu ersehen ist, daß für die Werte

$$r = \pm m \quad (2, 5)$$

die Reduktion gelingt und zu der gegenüber Gl. (2, 1) etwas vereinfachten Differentialgleichung

$$\sin \vartheta \frac{d^2 \bar{\Theta}}{d\vartheta^2} + (2m+1) \cos \vartheta \frac{d\bar{\Theta}}{d\vartheta} + [\alpha^2 - m(m+1)] \sin \vartheta \cdot \bar{\Theta} = 0 \quad (2, 6)$$

führt, welche für die durch Gl. (2, 3) eingeführte Funktion $\bar{\Theta}$ gilt. Auf Gl. (2, 6) könnte nun die LT ohne weiteres angewendet werden, denn obwohl die in ihr auftretenden Koeffizienten trigonometrische Funktionen der unabhängigen Variablen ϑ sind, gestatten die oben angeführten Umformungen (1, 7) und (1, 8) einen unmittelbaren Übergang in den p -Bereich. Jedoch möge aus noch zu nennenden Gründen diese Transformation vorerst nicht durchgeführt werden, sondern einer Schlußbemerkung vorbehalten bleiben und zunächst durch Einführung einer neuen Veränderlichen x die zu behandelnde Gl. (2, 6) so umgeformt werden, daß in ihr statt der periodischen Koeffizienten Potenzen von x auftreten. Dies wird, wie aus der „Oberbereichwellenmechanik“ wohlbekannt ist, durch die Substitution

$$x = \cos \vartheta \quad (2, 7)$$

erreicht, vermöge der, wenn

$$\bar{\Theta}(\cos \vartheta) = F(x) \quad (2, 8)$$

gesetzt wird, Gl. (2, 6) in

$$\frac{d^2 F}{dx^2} - x^2 \frac{d^2 F}{dx^2} - 2(m+1)x \frac{dF}{dx} + [\alpha^2 - m(m+1)] F = 0 \quad (2, 9)$$

übergeht. Diese unterwerfen wir nun der LT, wobei sich für die einzelnen Glieder nach den Transformationsformeln (1, 2) und (1, 4) folgende Ausdrücke ergeben:

$$\mathfrak{L}\{F(t)\} = f(p) \quad (2, 10)$$

$$\mathfrak{L}\left\{\frac{dF}{dt}\right\} = p f(p) - F(0) \quad (2, 11)$$

$$\mathfrak{L}\left\{\frac{d^2 F}{dt^2}\right\} = p^2 f - p F(0) - F'(0) \quad (2, 12)$$

$$\mathfrak{L}\left\{x \frac{dF}{dt}\right\} = -p \frac{df}{dp} - f \quad (2, 13)$$

$$\mathfrak{L}\left\{x^2 \frac{d^2 F}{dt^2}\right\} = p^2 \frac{d^2 f}{dp^2} + 4p \frac{df}{dp} + 2f. \quad (2, 14)$$

Mit diesen Werten erhält man für Gl. (2, 9) im Unterbereich

$$-\frac{d^2 f}{dp^2} + \frac{2(m-1)}{p} \frac{df}{dp} + \left[\frac{\alpha^2 - m(m-1)}{p^2} + 1 \right] f = \frac{F(0)}{p} + \frac{F'(0)}{p^2}. \quad (2, 15)$$

Daraus die Unterfunktion $f(p)$ zu ermitteln, verlangt, die Gleichung zu integrieren. Hierzu werde — ähnlich wie es vorhin im Oberbereich getan wurde — zunächst versucht, durch Reduktion eine Vereinfachung zu erzielen, wozu der Ansatz

$$f(p) = p^k g(p) \quad (2, 16)$$

gemacht wird, in dem der unbestimmte Exponent k so gewählt werde, daß in Gl. (2, 15) ein Glied verschwindet. Ob dies überhaupt durchzuführen ist und in welcher Weise vereinfacht werden kann, läßt die sich ergebende Gleichung erkennen, wenn in Gl. (2, 15) der Ansatz (2, 16) eingeführt wird. Man erhält, wenn nach entsprechenden Gliedern geordnet wird:

$$\begin{aligned} & -p^k \frac{d^2 g}{dp^2} - 2k p^{k-1} \frac{dg}{dp} - k(k-1) p^{k-2} g \\ & + 2(m-1) p^{k-1} \frac{dg}{dp} + 2(m-1) k p^{k-2} g \\ & - m(m-1) p^{k-2} g \\ & + \alpha^2 p^{k-2} g \\ & + p^k g = \frac{F(0)}{p} + \frac{F'(0)}{p^2}. \end{aligned} \quad (2, 17)$$

Man wird nun über k so verfügen, daß die Summe der ersten drei $p^{k-2}g$ -Glieder verschwindet, wozu notwendig ist, daß k der Bedingung

$$k^2 - k(2m-1) + m(m-1) = 0 \quad (2, 18)$$

genügt. Aus ihr ergeben sich die Werte

$$k_{1,2} = \begin{cases} m \\ m-1 \end{cases}. \quad (2, 19)$$

Es sind also 2 Möglichkeiten vorhanden, um Gl. (2, 15) zu vereinfachen und es entsteht die Frage, von welchen der beiden man Gebrauch machen wird. Für beide Werte verschwinden die drei $p^{k-2}g$ -Glieder, für $k = k_2$ werden aber darüber hinaus auch die beiden $\frac{dg}{dp}$ enthaltenden Ausdrücke in summa = 0, so daß man sich von den beiden möglichen Werten (2, 19) zunächst für $k = k_2$ entscheiden wird. Was sich für $k = k_1$ ergibt, soll später noch behandelt werden. Mit $k = k_2$ erhält man für die unbekannte Funktion $g(p)$ die besonders einfache Differentialgleichung

$$-\frac{d^2 g}{dp^2} + \left(\frac{\alpha^2}{p^2} + 1 \right) g = \frac{F(0)}{p^m} + \frac{F'(0)}{p^{m+1}} \quad (2, 20)$$

die nun an Stelle von Gl. (2, 15) tritt und den räumlichen Rotator im Unterbereich beschreibt. In ihr ist $g(p)$ bis auf den abgesonderten Faktor p^{m-1} die Unterfunktion des ϑ -abhängigen Teils der Wellenfunktion. Nach einem grundlegenden Satz der LT-Theorie läßt sich nun unter weiten Voraussetzungen eine l -Funktion als Reihe nach steigenden Potenzen von $1/p$ darstellen, weshalb $g(p)$ in der Form

$$g(p) = \sum_i \frac{a_i}{p^i} \quad (2, 21)$$

angesetzt werde, in der die a_i noch unbekannte Koeffizienten sind, die sich aus Gl. (2, 20) ermitteln lassen, indem man dort mit dem Potenzreihenansatz (2, 12) eingeht. Dies liefert

$$\sum_i \frac{-i(i+1)a_i}{p^{i+2}} + \alpha^2 \sum_i \frac{a_i}{p^{i+2}} + \frac{a_{i_0}}{p^{i_0}} + \frac{a_{i_1}}{p^{i_1+1}} + \sum_i \frac{a_{i+2}}{p^{i+2}} = \frac{F(0)}{p^m} + \frac{F'(0)}{p^{m+1}}. \quad (2, 22)$$

Hierin bedeuten i_0, i_1 den ersten bzw. zweiten Wert, den der Summationsindex i annimmt. Die Beziehung (2, 22) wird dann identisch erfüllt, wenn man

$$i_0 = m \quad (2, 23)$$

$$a_{i_0} = a_m = F(0) \quad (2, 24a)$$

$$a_{i_0} = a_{m+1} = F'(0) \quad (2, 24b)$$

setzt und alle weiteren a_{m+2}, \dots aus der Rekursionsformel

$$a_{i+2} = [i(i+1) - \alpha^2] a_i \quad i = m, m+1, m+2, \dots \quad (2, 25)$$

bestimmt. Die Wahl von Gl. (2, 23) und (2, 24) ist notwendig, damit Übereinstimmung mit der Bedeutung von $F(0)$ und $F'(0)$ als Anfangswert⁷⁾ herrscht. Damit ist der Beginn des in Gl. (2, 21) auftretenden Summationsindex i auf m festgelegt, zu welchem Ergebnis man auch aus der Forderung, daß f eine l -Funktion sein soll, gelangt.

Mit den Gln. (2, 16), (2, 19), (2, 21), (2, 23) bis (2, 25) ist die zu F gehörige l -Funktion bestimmt. F ist, gemäß der Definition der Variablen $x = \cos \vartheta$, von der sie abhängt, im Intervall $-1 \leq x \leq +1$ definiert. Die Wellenmechanik verlangt nun bekanntlich eine überall endliche Lösung der Schrödinger-Gleichung, so daß zu untersuchen ist, wie sich das zu f gehörige F in den Randpunkten $x = 1$ verhält. Dies kann, ohne F zu kennen, auch aus seiner Unterfunktion f geschehen, wozu die „Asymptotik“⁸⁾ der LT verhilft. Sie wurde weitgehend in den eingangs zitierten Arbeiten A 1—A 7 verwendet und führte zur Eigenwertbestimmung⁹⁾. Dies ist auch hier der Fall, denn nach den asymptotischen Sätzen kann F in den Randpunkten nur dann regulär sein, wenn f ein Polynom ist, d. h. wenn für einen gewissen Wert $i = n$ ($> m$) die Summe (2, 21) abbricht. Es verlangt dies nach Gl. (2, 25), daß

$$\alpha^2 = n(n+1) \quad (2, 26)$$

sein muß, womit die bekannte Eigenwertbedingung für die Energie des räumlichen Rotators im Unterbereich gewonnen ist. Daß die diesbezgl. Überlegungen im vorliegenden Fall ähnlich verlaufen wie in der „Oberbereichwellenmechanik“ des Rotators, ist wohl als zufällig zu bezeichnen, denn aus den früheren Arbeiten

⁷⁾ Das Auftreten von Anfangswerten ist bekanntlich für das Rechnen mit von LT typisch und dieser Kalkül unterscheidet sich gerade in diesem Punkte wesentlich von der älteren Operatorenrechnung (Heaviside). Physikalisch bedeutet das Auftreten von $F(0)$ und $F'(0)$ das automatische Erfüllen von Anfangsbedingungen. Vgl. hierzu G. Doetsch: Tabellen zur LT, § 5. J. Springer, Berlin, 1947.

⁸⁾ Vgl. Fußnote 4 auf S. 367.

⁹⁾ Ermittlung von Eigenwerten im Unterbereich finden sich in A 1 für das ungestörte H-Atom, in A 4 für das gestörte H-Atom (Stark-Effekt), in A 5 für den Oszillator.

ist ersichtlich, daß die Eigenwertermittlung im Unterbereich sich von der üblichen Methode auch weitgehend unterscheiden kann.

Um die Eigenfunktion F selbst zu ermitteln, ist die ihr zugehörige Unterfunktion f in den Oberbereich zu übertragen. Für f ergibt sich aus den Gln. (2, 16), (2, 19) und (2, 21) die Darstellung

$$f(p) = p^{m-1} \sum_{i=m}^n \frac{a_i}{p^i} = \sum_{i=m}^n \frac{a_i}{p^{i-m+1}} = \sum_{i=0}^{n-m} \frac{a_{i+m}}{p^{i+1}}. \quad (2, 27)$$

Der Übergang in den Oberbereich geschieht unmittelbar mit Hilfe von Gl. (1, 5) und führt zu

$$F(x) = \sum_{i=0}^{n-m} \frac{a_{i+m} x^i}{\Gamma(i+1)} = \sum_{i=0}^{n-m} A_{i+m} x^i, \quad (2, 28)$$

also einem Polynom $(n-m)$ -ten Grades. Die neu eingeführten Koeffizienten A sind dabei mit den bisher benutzten durch die Beziehung

$$A_{i+m} = \frac{a_{i+m}}{\Gamma(i+1)} \quad (2, 29)$$

verknüpft und bestimmen sich daher nach Gl. (2, 25) aus

$$\begin{aligned} A_{i+m+2} &= \frac{[(i+m)(i+m+1) - n(n+1)] \Gamma(i+1)}{\Gamma(i+3)} A_{i+m} \\ &= \frac{(i+m)(i+m+1) - n(n+1)}{(i+1)(i+2)} A_{i+m}. \end{aligned} \quad (2, 30)$$

Dies ist aus dem Oberbereich die bekannte Rekursionsformel für die Koeffizienten der die Gl. (2, 9) lösenden Potenzreihe, die sich zwanglos aus dem entsprechenden (scheinbar von ihr abweichenden) Koeffizientengesetz Gl. (2, 25), das im Unterbereich gültig ist, ergibt.

Es mag nun untersucht werden, was sich ergibt, wenn man mit dem zweiten Wert $k = k_1 = m$ der Gl. (2, 19) die Rechnung durchführt, wenn also

$$f(p) = p^m h(p) \quad (2, 31)$$

gesetzt wird. Dann reduziert sich die ursprüngliche Rotator-Wellengleichung (2, 15) des Unterbereichs auf

$$-\frac{d^2 h}{dp^2} - \frac{2}{p} \frac{dh}{dp} + \left(\frac{\alpha^2}{p^2} + 1 \right) h(p) = \frac{F(0)}{p^{m+1}} + \frac{F'(0)}{p^{m+1}}, \quad (2, 32)$$

die man auch aus Gl. (2, 15) erhält, wenn darin $m = 0$ gesetzt und deren linke Seite mit p^m multipliziert wird. Wegen der Beziehung (2, 31), die f mit h verknüpft, kann daher nach Gl. (1, 2) vermutet werden, daß sich im Oberbereich die Wellenfunktion F als m -te Ableitung der zu h gehörigen H darstellen läßt, also die Beziehung

$$F(x) = \frac{d^m H}{dx^m} \quad (2, 33)$$

existiert. Dies ist aber, wie schon vorsichtig ausgedrückt, vorerst eine — allerdings wegen Gl. (1, 2) sehr naheliegende — Vermutung und noch kein endgültiger Schluß, da nach der LT-Rechenregel Gl. (1, 2) eine Differentiation im Oberbereich

sich im Unterbereich nicht allein in einer Multiplikation der l -Funktion mit p abbildet, sondern zu dem Produkt noch zusätzlich Glieder auftreten, die die Anfangswerte enthalten. Die Richtigkeit der vermuteten Gl. (2, 33) ist also noch zu beweisen. Dazu ist notwendig zu zeigen, daß die Differentialgleichung (2, 32) für h in die für f gültige Gl. (2, 15) übergeht, wenn zwischen F und H tatsächlich die Beziehung (2, 33) besteht, die in den Unterbereich zu übertragen ist und dort nach Gl. (1, 2) die Form

$$f(p) = \mathfrak{L}\{F\} = \mathfrak{L}\left\{\frac{d^m H}{dx^m}\right\} \quad (2, 34)$$

$$= p^m h(p) - \sum_{i=0}^{m-1} p^{m-1-i} H^{(i)}(0) \quad (2, 35)$$

annimmt, wobei $H^{(i)}(0)$ wiederum die Werte der i -ten Ableitung der zu h gehörigen Oberfunktion H für $x = 0$ sind. Diese Werte können nach dem in Gl. (1, 9) formelmäßig dargestellten Grenzwertsatz ohne Kenntnis der Oberfunktion aus $h(p)$ erschlossen werden. Um zu dieser Unterfunktion zu gelangen, werde sie wieder als Reihe nach steigenden Potenzen von $1/p$ angesetzt, also

$$h(p) = \sum_i \frac{b_i}{p^{i+m+1}}. \quad (2, 36)$$

Für die Koeffizienten ergibt sich wie oben

$$b_0 = F(0) \quad (2, 37)$$

$$b_1 = F'(0), \quad (2, 38)$$

während alle anderen sich aus der Rekursionsformel

$$b_{i+2} = [(i+m)(i+m+1) - \alpha^2] b_i \quad (2, 39)$$

bestimmen. Aus der Unterfunktion Gl. (2, 36) folgt, daß

$$H^{(v)}(0) \equiv 0 \quad v = 0, 1, 2, \dots, i+m-1 \quad (2, 40)$$

$$H^{(\mu)}(0) = b_i \quad \mu \geq i+m. \quad (2, 41)$$

Mit Kenntnis dieser Werte kann der Beweis für die Gültigkeit der Gl. (2, 33) erbracht werden. Dazu ist in ihr h , h' und h'' durch f und seine Ableitungen auszudrücken. Es folgt hierfür aus Gl. (2, 34/35):

$$h = \frac{f}{p^m} + \sum_{i=0}^{m-1} p^{-(1+i)} H^{(i)}(0) \quad (2, 42)$$

$$\frac{dh}{dp} = \frac{1}{p^m} \frac{df}{dp} - \frac{m}{p} h + \sum_{i=0}^{m-2} (m-1-i) p^{-(1+i)} H^{(i)}(0) \quad (2, 43)$$

$$\begin{aligned} \frac{d^2 h}{dp^2} &= \frac{1}{p^m} \frac{d^2 f}{dp^2} - \frac{2m}{p} \frac{dh}{dp} - \frac{m(m-1)}{p^2} h \\ &+ \sum_{i=0}^{m-3} (m-1-i)(m-2-i) p^{-(1+i)} H^{(i)}(0). \end{aligned} \quad (2, 44)$$

Setzt man die Werte in Gl. (2, 32) ein, so gelangt man nach unschwerer Zwischenrechnung zu

$$\begin{aligned} & -\frac{d^2 f}{dp^2} + \frac{2(m-1)}{p} \frac{df}{dp} + \left[\frac{\alpha^2 - m(m-1)}{p^2} + 1 \right] f = \frac{F(0)}{p} + \frac{F'(0)}{p^2} \\ & + \sum_{i=0}^{m-3} (m-1-i)(m-2-i) p^{m-(1+i)} H^{(i)}(0) \\ & - 2(m-1) \sum_{i=0}^{m-2} (m-1-i) p^{m-(1+i)} H^{(i)}(0) \\ & - \left[\frac{\alpha^2 - m(m-1)}{p^2} - 1 \right] \sum_{i=0}^{m-1} p^{m-(1+i)} H^{(i)}(0). \end{aligned} \quad (2, 45)$$

Die linke Seite dieser Gleichung ist bereits mit der von Gl. (2, 15) identisch und es bleibt noch zu zeigen, daß dies auch für die rechte Seite gilt, diese sich also auf die zwei ersten in ihr auftretenden Glieder reduziert. Daß dies in der Tat der Fall ist, erkennt man, wenn man Gl. (2, 40) berücksichtigt, wonach alle $H^{(i)} = 0$ für alle $i < m$, d. h. aber, daß alle Summanden einzeln, damit also die Σ -Ausdrücke verschwinden. Übrigens ist dies auch dann der Fall, wenn die $H^{(i)}(0) \neq 0$ wären, denn dann führt die Zusammenfassung gleicher Potenzen für diese zu Koeffizienten von der Form

$$[j(j+1) - \alpha^2] H^{(j)}(0) - H^{(j+2)}(0) = 0 \quad (2, 46)$$

und diese sind wegen Gl. (2, 41) und der Koeffizientenrekursionsformel Gl. (2, 39) gleich Null. Damit ist gezeigt, daß sich im Oberbereich die Wellenfunktion F aus $\mathcal{L}^{-1}\{h(p)\}$ durch m -malige Differentiation gewinnen läßt (zugeordnete Kugelfunktionen), was — im Gegensatz zum Oberbereich — im Unterbereich unmittelbar zu ersehen ist. Daß auch Übereinstimmung mit dem früheren Ergebnis besteht, ist sofort durch Koeffizientenvergleich zu bestätigen. So ist etwa nach Gl. (2, 28) der Koeffizient von x^j ($j \leq n-m$) von F

$$A_{j+m} = \frac{a_{j+m}}{\Gamma(j+1)} \quad (2, 47)$$

andererseits nach Gl. (2, 36)

$$B_j = \frac{b_j}{\Gamma(j+1)} \quad (2, 48)$$

die aber nach Gl. (2, 27) und (2, 34) gleich sind, da $a_m = b_0 = F(0)$.

Zum Schluß möge noch eine Bemerkung über die Möglichkeit der Behandlung der Rotatorgleichung in der Form Gl. (2, 6) Platz finden. Sie unterscheidet sich von den in den Arbeiten A 1—A 7 behandelten wellenmechanischen Gleichungen insofern, als hier die auftretenden Koeffizienten trigonometrische Funktionen der unabhängigen Variablen sind, während es sich früher um Koeffizienten handelte, die eine Potenz derselben waren. In solchen Fällen bereitet die Ausübung der LT keine Schwierigkeiten, da die Umformung unmittelbar durch Gl. (1, 4) geleistet wird. Aber auch, wenn es sich um eine Differentialgleichung wie (2, 6) handelt, kann der Übergang in den Unterbereich sofort vorgenommen werden, wozu die LT-Regeln Gln. (1, 7/8) verhelfen. Dann ist nämlich, wenn

$$\mathcal{L}\{\bar{\theta}(\theta)\} = \delta(p) \quad (2, 49)$$

gesetzt und $\mathfrak{L} \left\{ \frac{d\bar{\Theta}}{d\vartheta} \right\}$ bzw. $\mathfrak{L} \left\{ \frac{d^2\bar{\Theta}}{d\vartheta^2} \right\}$ nach Gl. (1, 2) berechnet wird:

$$\mathfrak{L} \{ \sin \vartheta \cdot \bar{\Theta} \} = \frac{1}{2i} [\delta(p-i) - \delta(p+i)] \quad (2, 54)$$

$$\mathfrak{L} \left\{ \cos \vartheta \frac{d\bar{\Theta}}{d\vartheta} \right\} = \frac{1}{2} [(p-i) \delta(p-i) + (p+i) \delta(p+i) - 2\bar{\Theta}(0)] \quad (2, 59)$$

$$\mathfrak{L} \left\{ \sin \vartheta \frac{d^2\bar{\Theta}}{d\vartheta^2} \right\} = \frac{1}{2} [(p-i)^2 \delta(p-i) - (p-i) \bar{\Theta}(0) - (p+i)^2 \delta(p+i) + (p+i) \bar{\Theta}(0)]. \quad (2, 52)$$

Führt man diese Werte in Gl. (2, 6) ein, so gelangt man nun zu keiner Differentialgleichung, sondern zu einer Funktionalgleichung für die Unterfunktion $\delta(p)$, die sich durch geeignete Zusammenfassung auf die Form

$$[(p-i)^2 + i\beta(p-i) + \gamma] \delta(p-i) - [(p+i)^2 - i\beta(p+i) + \gamma] \delta(p+i) = -2i\bar{\Theta}(0) \quad (2, 53)$$

bringen läßt, mit

$$\beta = 2m + 1 \quad (2, 54)$$

$$\gamma = \alpha^2 - m(m+1). \quad (2, 55)$$

Die linke Seite besteht aus zwei Teilen, die, jeder für sich, je eine Funktion von $p-i$ bzw. $p+i$ ist:

$$\Phi(p-i) - \Psi(p+i) = -2i\bar{\Theta}(0). \quad (2, 56)$$

Nach einer bekannten LT-Formel¹⁰⁾ folgt hieraus

$$\Phi(p-i) = \mathfrak{L} \{ e^{i\delta} E(\vartheta) \} \quad (2, 57)$$

$$\Psi(p+i) = \mathfrak{L} \{ e^{-i\delta} H(\vartheta) \}, \quad (2, 58)$$

wobei

$$\mathfrak{L} \{ E(\vartheta) \} = (p^2 + i\beta p + \gamma) \delta(p) \quad (2, 59)$$

$$\mathfrak{L} \{ H(\vartheta) \} = (p^2 - i\beta p + \gamma) \delta(p) \quad (2, 60)$$

ist. Es ist unmittelbar einzusehen, daß E und H zueinander konjugiert komplex sein müssen, also anstatt Gl. (2, 56) auch

$$\Phi(p-i) - \Phi^*(p+i) = -2i\bar{\Phi}(0) \quad (2, 61)$$

geschrieben werden kann. Es wurde versucht, aus den letzten Gleichungen eine Lösung der Ausgangsgleichung zu gewinnen, also zu den zugeordneten Kugelfunktionen zu kommen, was aber bisher noch nicht gelang, da keiner der eingeschlagenen Wege ein Ergebnis zeitigte. Es muß daher diese Aufgabe einer späteren Behandlung vorbehalten bleiben.

¹⁰⁾ Sog. „Verschiebungssatz“, vgl. G. Doetsch, I. c.

Zur Theorie der unvollständigen Supraleitung

Von Heinz Koppe

Max v. Laue zum 70. Geburtstag gewidmet

(Mit 7 Abbildungen)

Inhaltsübersicht

Es wird das Verhalten eines Materials untersucht, welches in einer normalleitenden Grundsubstanz kleine Inseln einer supraleitenden Phase enthält. Man bekommt auf diese Weise einen Ohmschen Leiter mit einer extremen Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Magnetfeld.

1.

Es ist bekannt, daß in einem inhomogenen, aus einer normalleitenden und einer supraleitenden Phase bestehenden Leiter ein mengenmäßig geringer Anteil der letzteren genügt, um den Widerstand zum Verschwinden zu bringen. Denn sobald der supraleitende Anteil in Form von durchgehenden Fäden vorliegt, wird der Ohmsche Widerstand kurzgeschlossen. Schematisch hat man es mit einer Parallelschaltung eines Normal- und eines Supraleiters zu tun. Andererseits ist es auch denkbar, und dieser Fall soll in der vorliegenden Untersuchung ausschließlich betrachtet werden, daß die supraleitende Phase in Gestalt kleiner, untereinander getrennter Inseln in die normalleitende eingesprengt ist, etwa wie die Rosinen im Kuchenteig. Das würde einer Reihenschaltung von Normal- und Supraleiter entsprechen, und ein solches Gemisch wird sich im Großen immer wie ein Ohmscher Leiter verhalten. Die Supraleitung wird sich nur durch eine annähernd sprunghafte Änderung der Leitfähigkeit bemerkbar machen, sobald die Sprungtemperatur resp. der magnetische Schwellenwert überschritten wird. Es ist vor allem diese Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Magnetfeld, die zu einer Koppelung zwischen der Stromdichte i und der magnetischen Feldstärke H führt, durch die derartige unvollständige Supraleiter einige Besonderheiten zeigen, die im folgenden untersucht werden sollen.

Die Abhängigkeit zwischen σ und H wird dabei etwa so aussehen, wie das in Abb. 1 dargestellt ist. Solange der Schwellenwert noch nicht überschritten ist, hat die Leitfähigkeit infolge der vielen Einzelkurzschlüsse über kurze Strecken einen hohen Wert σ_1 , der bei Zerstörung der Supraleitung auf einen wesentlich kleineren Wert σ_2 abfällt. Der Übergang erfolgt bei einer Feldstärke H_s , und zwar sicher ziemlich abrupt. Man kann in vielen Fällen mit einem unstetigen Verlauf rechnen.

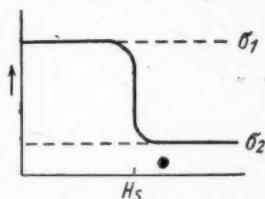


Abb. 1. Leitfähigkeit σ eines unvollständigen Supraleiters als Funktion von H

Es wird sich aber herausstellen, daß man damit in manchen Fällen die Schematisierung zu weit treibt, und dann Rücksicht darauf zunehmen hat, daß der Übergang zwar sehr steil, aber stetig erfolgt. H_s hängt außer von den kritischen Feldstärke H_k des supraleitenden Bestandteils auch noch von der Form und Orientierung der eingestreuten Kristallite ab, und soll hier als empirisch gegeben vorausgesetzt werden. Gleicherweise seien σ_1 und σ_2 als empirische Daten betrachtet. Es wäre zwar möglich, diese Leitfähigkeiten wenigstens in einfachen Fällen bei bekannter Struktur des Materials zu berechnen, da aber diese Struktur meist selbst nicht bekannt ist, hat das wenig Wert. Den Quotienten σ_2/σ_1 , der im folgenden eine wichtige Rolle spielen wird, bezeichnen wir mit p .

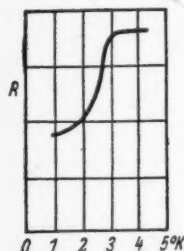


Abb. 2. Widerstand einer Ti-Probe (nach Webber & Reynolds)

Experimentell scheint bisher nur ein Fall von unvollständiger Supraleitung bekannt zu sein: Die Messungen von Webber und Reynolds¹⁾ an einer Titanprobe. Der Widerstand (Abb. 2) zeigt den erwarteten Verlauf. Der Effekt soll in diesem Falle dadurch zustande kommen, daß das Titan normalleitend bleibt, und nur eingestreute kleine Kristallite einer Titanlegierung (etwa mit Fe) supraleitend werden. Es müßte natürlich auch möglich sein, Legierungen aus miteinander nicht mischbaren Supra- und Normalleitern herzustellen, die unvollständige Supraleitung zeigen. Schließlich kommt den folgenden Betrachtungen sicher auch eine gewisse Bedeutung im Hinblick auf das Verhalten der Supraleiter in unmittelbarer Nähe des Sprungpunktes zu, denn solange man nicht mit Einkristallen, sondern mit polikristallinem Material arbeitet, werden die einzelnen Körner immer gewisse Unterschiede im Sprungpunkt und Schwellenwert zeigen.

2.

Wir betrachten jetzt einen stromdurchflossenen Draht mit dem Durchmesser $2R$ aus unvollständig supraleitendem Material, und stellen uns die Aufgabe, den scheinbaren spezifischen Widerstand $\bar{\rho}$ als Funktion der Temperatur und Stromstärke zu berechnen. Auf jeden Fall ist bei Temperaturen oberhalb T_s die Leitfähigkeit gleich σ_s und bei genügend tiefen Temperaturen und hinreichend kleinem Strom wird der ganze Draht unvollständig supraleitend sein, und demgemäß eine Leitfähigkeit σ_1 zeigen. Damit das letztere der Fall ist, darf das durch den Strom erzeugte Magnetfeld nirgends größer als H_s sein. Diese Bedingung ist erfüllt, sobald sie an der Oberfläche des Drahtes gilt. Das bedingt:

$$\frac{R \cdot i}{2c} < H_s \quad (1)$$

oder, wenn man auf den Gesamtstrom umrechnet:

$$A = \frac{I}{2\pi c R H_s} \leq 1. \quad (2)$$

Sobald $A > 1$ wird, kann nicht mehr im ganzen Draht unvollständige Supraleitung herrschen, sondern es muß sich eine Randzone $R' \leq r \leq R$ herausbilden,

¹⁾ R. T. Webber u. J. M. Reynolds, Physic. Rev. **73**, 640 (1948). Diese Autoren sprechen von „incipient“ (= keimender) supraconductivity“. Da sich dieser Ausdruck schlecht ins Deutsche übertragen läßt, wird statt dessen die Bezeichnung unvollständige Supraleitung gebraucht.

die wegen Überschreitung des Schwellenwertes in den normalleitenden Zustand übergegangen ist. Für R' ergeben sich mit den Bezeichnungen aus Abb. 3 die drei Bedingungsgleichungen

$$\frac{i_1 \cdot R'}{2c} = H_s \quad (3,1)$$

$$i_2/\sigma_2 = i_1/\sigma_1 \quad (3,2)$$

$$I = \pi R'^2 i_1 + \pi (R^2 - R'^2) i_2. \quad (3,3)$$

Aus diesen drei Gleichungen erhält man durch Elimination von i_1 und i_2 das Verhältnis $\xi = R'/R$ als Funktion von R , I und H_s , wobei diese drei Größen immer in Gestalt des dimensionslosen Parameters A nach Gl. (2) auftreten. Es werden im Folgenden verschiedene Fälle zu unterscheiden sein, je nach dem Wert, der sich schließlich für ξ ergibt. Es ist aus diesem Grund zweckmäßig, immer erst in Umkehrung der natürlichen Fragestellung A als Funktion von ξ zu berechnen. Aus den Gln. (3) folgt dann zunächst mit dem schon erwähnten Quotienten $p = \sigma_2/\sigma_1$

$$A = \xi(1-p) + \frac{p}{\xi}. \quad (4,1)$$

Diese Gleichung gilt innerhalb des Gebietes $\xi \leq 1$, $A \geq 1$ der A - ξ -Ebene, und durch Auflösen nach ξ erhält man

$$\xi = \frac{A - \sqrt{A^2 - 4p(1-p)}}{2(1-p)} \quad (4,2)$$

ξ als Funktion von A ist in Abb. 4 dargestellt, solange $p > \frac{1}{2}$ ist, bekommt man den erwarteten Verlauf: alle Kurven gehen durch den Punkt $A=1, \xi=1$, und für wachsendes A wird ξ immer kleiner, d. h. das Gebiet der unvollständigen Supraleitung zieht sich auf eine immer engere Kernzone zusammen.

Dagegen ist für $p < \frac{1}{2}$ nach Gl. (4,1) ξ nicht mehr eine eindeutige Funktion von A . Das ist physikalisch sinnlos. Die Gründe dafür werden sofort klar, wenn man sich den Verlauf von H innerhalb des Drahtes als Funktion von r berechnet. Es ergibt sich

$$H = \frac{i_1}{2c} r \quad \text{für } r \leq R' = \frac{i_1}{2c} \left\{ \frac{(1-p)R^2}{r} + pr \right\} \quad \text{für } R' \leq r \leq R. \quad (5)$$

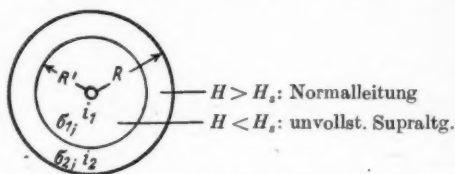


Abb. 3. Stromverteilung in einem unvollständigen Supraleiter

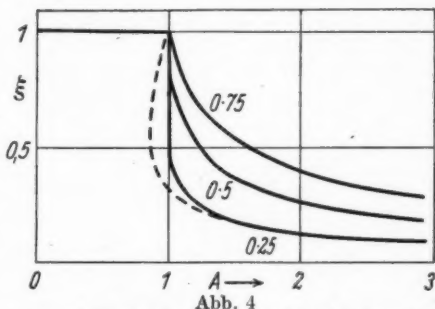


Abb. 4
— als Funktion von A nach Gl. (4) für $p=0,75$
und $0,5$ nach Gl. (8) für $p=0,25$
--- Verlauf, der sich nach (4) für $p=0,25$ ergeben würde

Der Verlauf ist in Abb. 5 dargestellt, und zwar einmal für $p > \frac{1}{2}$ und einmal für $p < \frac{1}{2}$. Definitionsgemäß wird im Abstand R' die Feldstärke H_s erreicht und damit der Übergang in den normalleitenden Zustand erzwungen. Solange $p > \frac{1}{2}$ ist, steigt dann H weiterhin an, und die Annahme, daß für $r > R'$ die Supraleitung ausgeschaltet ist, ist konsistent. Wenn dagegen $p < \frac{1}{2}$ ist, wird i_2 so klein, daß es zunächst nicht imstande ist, H oberhalb H_s zu halten, sondern H nimmt zunächst wieder etwas ab. Das führt aber zu einem Widerspruch, denn rechts von R' soll $\sigma = \sigma_2$ sein, und dazu ist $H \geq H_s$ erforderlich.

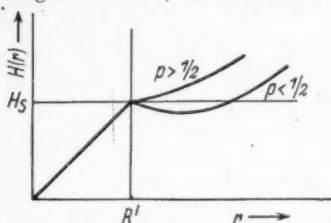


Abb. 5. Verlauf von $H(r)$ im zylindrischen Leiter

Das Paradoxon verschwindet, wenn σ eine stetige Funktion von H ist. Man kann die Rechnung dadurch vereinfachen, daß man den Übergang als „beliebig steil“ annimmt. Dann sieht die Sache so aus: Im Anschluß an den vollständig supraleitenden Kern bildet sich eine Zwischenzone aus, in

der sich durch vernachlässigbar kleine Änderungen von H immer ein derartiger Widerstand einspielt, daß ein Stromverlauf $i(r)$ entsteht, zu dem ein konstante Magnetfeld gehört. Für $H(r)$ gilt die Gleichung

$$\frac{dH}{dr} + \frac{1}{r} H = \frac{1}{c} i(r)$$

und für $dH/dr = 0$ ergibt sich daraus, wenn man für H den Wert $\frac{i_1 R'}{2c}$ für $r = R'$ einsetzt,

$$i(r) = \frac{1}{2} i_1 \frac{R'}{R} \quad (6)$$

$i(r)$ selbst ist also nicht stetig, wie das bei einer unstetigen Ableitung von H auch sein muß. Der Stromverlauf nach (6) gilt, bis $i(r)$ auf den Wert $i_2 = p \cdot i_1$ gesunken ist, was nach (6) für $r = R' = R/2p$ eintritt. Von da ab folgt dann wieder eine Randzone mit Normalleitung. Damit R' wirklich noch innerhalb des Drahtes liegt, muß es kleiner als R sein, und das ist gleichbedeutend mit $\xi \leq 2p$.

Wir wollen zunächst einmal unter der Annahme rechnen, daß diese Bedingung erfüllt ist. Dann haben wir an Stelle von (3) für das folgende Gleichungssystem:

$$\frac{i_1 R'}{2c} = H_s \quad (7,1)$$

$$i = i_1 \quad \text{für } r \leq R'$$

$$i = \frac{1}{2} i_1 \frac{R'}{r} \quad \text{für } R' \leq r \leq R'' = \frac{R'}{2p} \quad (7,2)$$

$$i = p i_1 \quad \text{für } \frac{R'}{2p} < r < R$$

$$I = \pi R'^2 i_1 + \pi i_1 R'^2 \frac{1-2p}{2p} + \pi i_1 R'^2 p \left(\frac{R^2}{R'^2} - \frac{1}{4p^2} \right). \quad (7,3)$$

Elimination von i_1 ergibt zunächst

$$A = \frac{\xi}{4p} + \frac{p}{\xi}. \quad (8)$$

A hat als Funktion von ξ ein Minimum für $\xi = 2p$, und dieses Minimum liegt immer auf der Geraden $A = 1$. Andererseits ist $\xi \leq 2p$ die Bedingung für die Gültigkeit der Formalgruppe (7). Man erhält deshalb durch Auflösung von (8)

$$\xi = 2p(A - \sqrt{A^2 - 1}). \quad (9)$$

Für $A < 1$ ist natürlich wieder $\xi = 1$. Damit ist ξ auch für $p < \frac{1}{2}$ für alle Werte von A bestimmt, es ist allerdings noch eine unstetige Funktion, denn der Grenzwert von (9) für $A = 1$ ist $\xi = 2p < 1$. Eine einfache Rechnung zeigt nun, daß in Wirklichkeit für $A = 1$ ξ unbestimmt ist, und irgend einen Wert zwischen $2p$ und 1 haben kann. Dieser „senkrechte Teil“ der $A - \xi$ -Kurve kommt durch die Annahme des „beliebig steilen“ Verlaufs von $\sigma(H)$ herein, in Wirklichkeit wird es sich um einen steilen, aber stetigen Übergang handeln.

3.

Nachdem die Stromverteilung innerhalb des Drahtes bekannt ist, können wir die scheinbare Leitfähigkeit $\bar{\sigma}$ (bzw. den scheinbaren Widerstand $\bar{\rho} = 1/\bar{\sigma}$) berechnen, die gegeben ist durch die Gleichung

$$\bar{\sigma} \cdot \bar{i} = \sigma_2 \cdot i_2 = \sigma_1 \cdot i_1. \quad (10)$$

Dabei ist \bar{i} die mittlere Stromdichte, $\bar{i} = \frac{I}{\pi R^2}$. Es ist demnach

$$\bar{\sigma} = \sigma_2 \frac{I}{p i_1 \cdot \pi R^2} = \sigma_2 \frac{A \xi}{p}. \quad (11)$$

Setzt man nach (4) beziehungsweise nach (9) ein, so ergibt sich:

$$\bar{\sigma} = \frac{\sigma_2}{p} = \sigma_1 \text{ für } A = \frac{I}{2\pi c R H_s} < 1 \quad (a)$$

$$\bar{\sigma} = \sigma_2 \frac{A [A - \sqrt{A^2 - 4p(1-p)}]}{2p(1-p)} \text{ für } \begin{cases} p > \frac{1}{2} \\ A > 1 \end{cases} \quad (b) \quad (12)$$

$$\bar{\sigma} = \sigma_2 \cdot 2A(A - \sqrt{A^2 - 1}) \text{ für } \begin{cases} p < \frac{1}{2} \\ A > 1 \end{cases} \quad (c)$$

In Abb. 6 ist der scheinbare spezifische Widerstand $\bar{\rho} = 1/\bar{\sigma}$ als Funktion von A und p dargestellt. Für $T = \text{const.}$ ist A nach (2) zu I proportional, man bekommt also $\bar{\sigma}$ als Funktion von I bei konstanter Temperatur. Will man umgekehrt $\bar{\sigma}$ als Funktion von T bei konstantem I haben, so muß man die Temperaturabhängigkeit von H_s einsetzen, die man in der Form

$$H_s = H_{s0} \left(1 - \frac{T^2}{T_c^2}\right) \quad (13)$$

annehmen kann; vgl. Abb. 7.

Kehren wir zunächst zur Diskussion der Abb. 6 zurück, und betrachten wir zunächst die Kurve für $p = 0,75$. Man bekommt den erwarteten Verlauf:

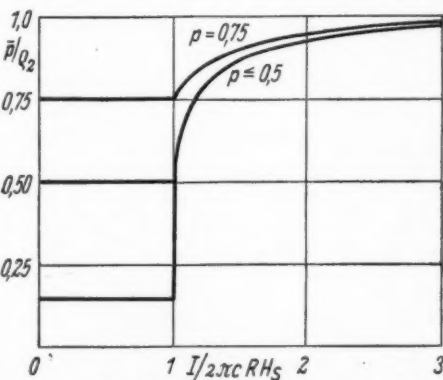


Abb. 6. Scheinbarer Widerstand eines Drahtes vom $\varnothing R$ bei konstanter Temperatur und veränderlichem Gesamtstrom

Bis zur Stromstärke $I_0 = 2\pi c R H_s$ herrscht im ganzen Querschnitt unvollständige Supraleitung, und man findet demgemäß den kleinen spezifischen Widerstand $1/\sigma_1$. Sobald $I > I_0$ wird, beginnt sich eine schlechterleitende Randzone herauszubilden und infolgedessen steigt der Widerstand allmählich bis auf $1/\sigma_2$ an. Ganz anders werden die Verhältnisse für $p < \frac{1}{2}$, wenn also ein verhältnismäßig großer Anteil der supraleitenden Phase vorhanden ist. In diesem Falle ergibt sich nach (12c) für $A > 1$ ein universeller Verlauf, der von p nicht mehr abhängt, und im übrigen mit (12b) übereinstimmt, wenn man dort $p = \frac{1}{2}$ setzt. Dafür macht \bar{q} bei $A = 1$ einen Sprung, der von p abhängt.

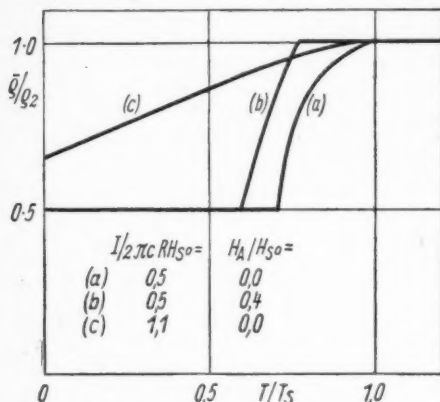


Abb. 7. Scheinbarer Widerstand eines Drahtes bei konstantem Strom als Funktion der Temperatur

geben, was geschieht, wenn man den Draht zusätzlich in ein longitudinales Magnetfeld H_a bringt. Die Leitfähigkeit hängt dann von der Resultierenden aus $H(r)$ und H_a ab, und diese ist gleich $\sqrt{H_r^2 + H_a^2}$, da die beiden Felder senkrecht aufeinander stehen. Geht man die Rechnung noch einmal durch, so überzeugt man sich leicht, daß in einem zusätzlichen longitudinalen Magnetfeld alle Formeln dieselben bleiben, und lediglich in A der Schwellenwert H_s zu ersetzen ist durch $\sqrt{H_s^2 + H_a^2}$.

Göttingen, Max Planck-Institut für Physik.

(Bei der Redaktion eingegangen am 14. Juli 1949.)

Verantwortlich

für die Schriftleitung: Prof. Dr. Friedrich Mögliche, Berlin-Buch, Lindenberger Weg 74

für den Anzeigenteil: Kurt Klimmer (Arbeitsgemeinschaft medizinischer

Verlage G. m. b. H.), Berlin C 2, Neue Grünstraße 18, Fernruf: 42 30 97

Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig C 1, Salomonstr. 18 B, Fernruf: 63 105, 63 781

(1) Paul Dünhaupt, Köthen L 89

Lizenz-Nr. 410 / G. N. 446

ANNALEN DER PHYSIK

Der ganzen Reihe 441. Band

Kuratorium:

W. GERLACH, CHR. GERTHSEN, F. HUND, W. KOSSEL,
M. v. LAUE, W. MEISSNER, R. W. POHL, R. ROMPE,
R. SEELIGER, A. SOMMERFELD, W. WEIZEL

Herausgegeben von

F. MÖGLICH
Berlin

MAX VON LAUE
ZUM
70. GEBURTSTAG



JOHANN AMBROSIUS BARTH / VERLAG / LEIPZIG

Redaktionsschluß am 19. September 1949

Für diese Zeitschrift werden grundsätzlich nur Arbeiten angenommen, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung geht das alleinige Recht derervielfältigung, Verbreitung und Übersetzung einschließlich des Rechtes der Veranstaltung von Sonderdrucken auf den Verlag über. Von jeder Arbeit liefert der Verlag 75 Sonderabzüge kostenlos.

Es wird gebeten, Manuskripte an Herrn Prof. Dr. F. Möglicb, (1) Berlin-Buch, Lindener Weg 74, einzusenden.

Die Redaktion bittet, die Manuskripte *druckfertig* einzuliefern und in den Korrekturen den bisherigen Raum des Textes nicht zu überschreiten. Die Zeichnungen sind in sorgfältiger Ausführung auf besonderen Blättern beizulegen.

Bei den Zitate wolle man die Abkürzungen der Zeitschriftentitel nach dem Verzeichnis wählen, das jedem Jahrgang der „Physikalischen Berichte“ vorangestellt ist.

Bezugspreis je Band zu 8 Heften, die zwanglos ausgegeben werden, DM. 34.—. Porto: Inland DM. 1.20. Die Zeitschrift kann durch jede Buchhandlung, in Ausnahmefällen auch durch den Verlag bezogen werden.

MAX PLANCK

WISSENSCHAFTLICHE SELBSTBIOGRAPHIE

MIT EINEM BILDNIS UND DER VON M. v. LAUE IN DER ALBANI-KIRCHE ZU GÖTTINGEN AM 7. X. 1947 GEHALTENEN TRAUERANSPRACHE

2. Auflage. 34 Seiten. 1948. 8°. DM 2.40

Orion: „Ergriffen nimmt man den schmalen Band in die Hand, die letzte nunmehr in der langen Reihe vom gleichen Verlag seit vielen Jahren liebevoll betreuten Veröffentlichungen des großen Altmeisters der deutschen Physik. Über siebzig Jahre Geschichte der Physik werden lebendig, und inmitten dieser Zeitspanne die Geburtsstunde der deutschen Quantentheorie. Hinter jedem der bescheidenen Sätze dieses in seiner kristallinen Klarheit meisterlichen Selbstzeugnisses spürt man den großen Forscher, den edlen Menschen Max Planck, dem das Suchen nach dem Absoluten stets die schönste Forschungsaufgabe erschien.“

Von den Vorträgen von Max Planck sind zur Zeit lieferbar:

Der Kausalbegriff in der Physik. 4. Aufl. 23 S. 1948. 8°. DM 1.50

Die Physik im Kampf um die Weltanschauung. 5. Aufl.

30 S. 1948. 8°.

DM 1.50

Vom Wesen der Willensfreiheit. 5. Aufl. 31 S. 1948. 8°. DM 1.50

Determinismus oder Indeterminismus? 2. Aufl. 30 S. 1948. 8°. DM 1.50

JOHANN AMBROSIOUS BARTH / VERLAG / LEIPZIG

er
ne
r.
r.
er

,

-
d

.

.

.

.

11